



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA ESTABILIDADE FÍSICA E ELÉTRICA DE FILMES DE  
PEAD/PANI SOB DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS**

**AMPARO PAMELA LEON USCAPI**

Orientadora: **Dra. Alana Fernandes Golin**

Foz do Iguaçu  
2024

## **ESTUDO DA ESTABILIDADE FÍSICA E ELÉTRICA DE FILMES DE PEAD/PANI SOB DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS**

**AMPARO PAMELA LEON USCAPI**

Projeto do Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: **Dra. Alana Fernandes Golin**

Foz do Iguaçu  
2024

AMPARO PAMELA LEON USCAPI

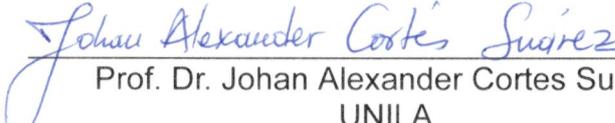
## ESTUDO DA ESTABILIDADE FÍSICA E ELÉTRICA DE FILMES DE PEAD/PANI SOB DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS

Projeto do Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

### BANCA EXAMINADORA

  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alana Fernandes Golin  
UNILA

  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Caroline da Costa Silva Gonçalves  
UNILA

  
Prof. Dr. Johan Alexander Cortes Suarez  
UNILA

Foz do Iguaçu, 12 de janeiro de 2024.

*Dedico este trabalho à minha querida mãe.  
Neste momento de realização e conquista,  
quero expressar minha eterna gratidão por seu  
amor incondicional e apoio incansável ao longo  
desta jornada acadêmica. Você sempre foi  
minha fonte de inspiração, minha força  
silenciosa e a luz que iluminou meu caminho  
nos dias mais sombrios.*

## **AGRADECIMENTOS**

É com grande honra e gratidão que expresso meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram de maneira significativa para a conclusão deste trabalho de conclusão de curso.

À minha orientadora, a Professora Alana Golin, expresso minha profunda gratidão pela sua orientação excepcional, paciência incansável e apoio inestimável ao longo de todo o processo de pesquisa. Seu comprometimento e expertise foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, agradeço pela constante inspiração, incentivo e apoio ao longo da minha jornada acadêmica.

Aos técnicos de laboratório, agradeço pela sua expertise, paciência e colaboração indispensáveis para a realização dos experimentos.

À pessoa que esteve ao meu lado durante toda essa jornada, meu namorado, agradeço por seu apoio emocional constante, compreensão e encorajamento.

Cada um de vocês desempenhou um papel crucial no desenvolvimento desta tese, e por isso, expresso minha profunda gratidão. Este trabalho não teria sido possível sem a contribuição valiosa de cada um de vocês. Obrigado por fazerem parte desta conquista.

## RESUMO

Atualmente, os polímeros orgânicos condutores desempenham um papel crucial na fabricação de dispositivos eletrônicos, oferecendo vantagens significativas, tais como flexibilidade, leveza, baixo custo e baixa toxicidade em comparação com os dispositivos eletrônicos convencionais. Neste estudo, filmes de polianilina (PANI), um polímero condutor, foram depositados via polimerização in situ em substratos flexíveis de polietileno de alta densidade (PEAD), com o propósito de investigar as propriedades físicas e elétricas desses filmes em diferentes condições ambientais. Para isso, os filmes de PEAD/PANI foram submetidos a ensaios térmicos, com temperaturas variando de 30 a 100°C por 24 horas; ensaios de envelhecimento natural, no ambiente de Foz do Iguaçu; e ensaios de envelhecimento acelerado, em uma câmara com temperatura de 25°C, radiação UV e umidade. Posteriormente, as amostras foram caracterizadas por meio de microscopia óptica e espectroscopia de impedância. Os resultados obtidos revelaram que os filmes de PEAD/PANI apresentam uma impedância elétrica em torno de  $10^3 \Omega$ , indicando uma boa condutividade, resultado da eficiência na fabricação das amostras. Após os ensaios, concluiu-se que as propriedades físicas e elétricas dos filmes permaneceram estáveis até temperaturas de 95°C e 60°C, respectivamente, sem apresentar degradações significativas. Dessa forma, os resultados deste estudo confirmam que os filmes de PEAD/PANI têm potencial promissor para a fabricação de dispositivos eletrônicos orgânicos que operam em ambientes com temperaturas moderadas.

**Palavras-chave:** polianilina; degradação; impedância; dispositivos eletrônicos orgânicos.

## RESUMEN

Actualmente, los polímeros orgánicos conductores desempeñan un papel crucial en la fabricación de dispositivos electrónicos, ofreciendo ventajas significativas como flexibilidad, ligereza, bajo costo y baja toxicidad en comparación con los dispositivos electrónicos convencionales. En este estudio, películas de polianilina (PANI), un polímero conductor, fueron depositadas mediante polimerización in situ en sustratos flexibles de polietileno de alta densidad (PEAD), con el propósito de investigar las propiedades físicas y eléctricas de estas películas en diferentes condiciones ambientales. Para ello, las películas de PEAD/PANI fueron sometidas a ensayos térmicos, con temperaturas que variaban de 30 a 100°C durante 24 horas; ensayos de envejecimiento natural, en el ambiente de Foz do Iguaçu; y ensayos de envejecimiento acelerado, en una cámara con temperatura de 25°C, radiación UV y humedad. Posteriormente, las muestras fueron caracterizadas mediante microscopía óptica y espectroscopía de impedancia. Los resultados obtenidos revelaron que las películas de PEAD/PANI presentan una impedancia eléctrica en torno a  $10^3 \Omega$ , lo que indica una buena conductividad, resultado de la eficiencia en la fabricación de las muestras. Después de los ensayos, se concluyó que las propiedades físicas y eléctricas de las películas permanecieron estables hasta temperaturas de 95°C y 60°C, respectivamente, sin presentar degradaciones significativas. De esta manera, los resultados de este estudio confirman que las películas de PEAD/PANI tienen un potencial prometedor para la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos que operan en ambientes con temperaturas moderadas.

**Palabras clave:** polianilina; degradación; impedancia; dispositivos electrónicos orgánicos.

## ABSTRACT

Currently, conductive organic polymers play a crucial role in the manufacturing of electronic devices, offering significant advantages such as flexibility, lightweight, low cost, and low toxicity compared to conventional electronic devices. In this study, films of polyaniline (PANI), a conductive polymer, were deposited via in situ polymerization on flexible substrates of high-density polyethylene (HDPE), aiming to investigate the physical and electrical properties of these films under different environmental conditions. To achieve this, the PEAD/PANI films underwent thermal tests, with temperatures ranging from 30 to 100°C for 24 hours; natural aging tests, in the environment of Foz do Iguaçu; and accelerated aging tests, in a chamber with a temperature of 25°C, UV radiation, and humidity. Subsequently, the samples were characterized using optical microscopy and impedance spectroscopy. The results revealed that the PEAD/PANI films exhibit an electrical impedance around  $10^3 \Omega$ , indicating good conductivity, a result of the efficiency in sample fabrication. After the tests, it was concluded that the physical and electrical properties of the films remained stable up to temperatures of 95°C and 60°C, respectively, without significant degradation. Thus, the findings of this study confirm that PEAD/PANI films have promising potential for the manufacturing of organic electronic devices operating in environments with moderate temperatures.

**Keywords:** polyaniline; degradation; impedance; organic electronic devices.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Comparação entre a condutividade elétrica de polímeros condutores e outros materiais.....	15
Figura 2.2: Estrutura química da PANI.....	16
Figura 2.3: Esquema do processo de protonação da PANI.....	19
Figura 2.4: Representação da estrutura química do PEAD.....	20
Figura 3.1: Tyvek em (a) folha e (b) recortado.....	26
Figura 3.2: Destilação da anilina em rotaevaporador.....	27
Figura 3.3: Representação da polimerização in situ e obtenção dos filmes de PEAD/PANI.....	28
Figura 3.4: Síntese in situ da PANI nos substratos de PEAD: (a) mudança de coloração durante o processo e (b) filmes de PEAD/PANI obtidos.....	29
Figura 3.5: Esquema geral da síntese química da PANI em substratos de PEAD.....	30
Figura 3.6: Estufa utilizada no ensaio térmico.....	31
Figura 3.7: Amostras expostas ao ambiente natural de Foz do Iguaçu.....	32
Figura 3.8: Câmara utilizada no ensaio de envelhecimento acelerado.....	33
Figura 3.9: Etapas para a realização da microscopia eletrônica de varredura: (a) recorte dos filmes, (b) recobrimento com ouro e paládio por sputtering e (c) obtenção das micrografias.....	34
Figura 3.10: Microscópio óptico.....	35
Figura 3.11: Espectroscopia de impedância: (a) amostra conectada ao equipamento por meio de garras jacarés e (b) equipamento utilizado.....	36
Figura 4.1: Substrato de PEAD e filme de PEAD/PANI.....	37
Figura 4.2: Imagens de microscopia óptica do substrato de PEAD (após o processo de limpeza) obtidas com aumento de (a) 5x, (b) 10x, (c) 20x e (d) 50x.....	38
Figura 4.3: Imagens de microscopia óptica de filmes de PEAD/PANI obtidas com aumento de (a) 5x, (b) 10x, (c) 20x e (d) 50x.....	39
Figura 4.4: Imagens obtidas por MEV do substrato de PEAD, após o processo de limpeza, com ampliação de (a) 250x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 30000x.....	41
Figura 4.5: Imagens obtidas por MEV dos filmes de PEAD/PANI com ampliação de (a) 250X, (b) 500X, (c) 1000X, (d) 5000X, (e) 10000X e (f) 30000X.....	42
Figura 4.6: Gráfico da impedância real $Z'$ e imaginária $Z''$ em relação à frequência $f$ dos filmes de PEAD/PANI.....	43
Figura 4.7: Gráficos da (a) impedância real $Z'$ e (b) impedância imaginária $Z''$ vs frequência $f$ dos filmes de PEAD/PANI.....	44
Figura 4.8: Filmes de PEAD/PANI expostos por 24h a diferentes temperaturas, sendo: (a) STT, (b) 30, (c) 35, (d) 40, (e) 45, (f) 50, (g) 60, (h) 70, (i) 80, (j) 90, (k) 93, (l) 95, (m) 97 e (n) 100°C.....	46
Figura 4.9: Imagens de microscopia óptica com aumento de 50x dos filmes de PEAD/PANI expostos por 24h a diferentes temperaturas, sendo: (a) 30, (b) 35, (c) 40, (d) 45, (e) 50, (f) 60, (g) 70, (h) 80, (i) 90, (j) 93, (k) 95 e (l) 100°C.....	47
Figura 4.10: Gráficos da impedância real $Z'$ e imaginária $Z''$ em relação à frequência $f$ dos filmes de PEAD/PANI expostos por 24h a diferentes temperaturas, sendo: (a) 30, (b) 35, (c) 40, (d) 45, (e) 50, (f) 60, (g) 70, (h) 80, (i) 90, (j) 93, (k) 95, (l) 97 e (m) 100°C.....	49
Figura 4.11: Gráficos da (a) impedância real $Z'$ e (b) impedância imaginária $Z''$ vs frequência $f$ dos filmes de PEAD/PANI expostos por 24h a diferentes temperaturas.....	52
Figura 4.12: Filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento natural por: (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5, (g) 6, (h) 7, (i) 8, (j) 9, (k) 10, (l) 11, (m) 12, (n) 13 e (o) 14 dias.....	53
Figura 4.13: Imagens de microscopia óptica com aumento de 50x dos filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento natural por: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9, (j)	

10, (k) 11, (l) 12, (m) 13 e (n) 14 dias.....	54
Figura 4.14: Gráfico da impedância real $Z'$ e imaginária $Z''$ em relação à frequência $f$ dos filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento natural por: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9, (j) 10, (k) 11, (l) 12, (m) 13 e (n) 14 dias.....	56
Figura 4.15: Gráficos da (a) impedância real $Z'$ e (b) impedância imaginária $Z''$ vs frequência $f$ dos filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento natural por diversos dias.....	58
Figura 4.16: Filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento acelerado durante: (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5, (g) 6, (h) 7, (i) 8, (j) 9 e (k) 10 ciclos.....	59
Figura 4.17: Imagens de microscopia óptica com aumento de 50x dos filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento acelerado durante: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 e (j) 10 ciclos.....	60
Figura 4.18: Gráficos da impedância real $Z'$ e imaginária $Z''$ em relação à frequência $f$ dos filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento acelerado durante: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 e (j) 10 ciclos.....	61
Figura 4.19: Gráficos da (a) impedância real $Z'$ e (b) impedância imaginária $Z''$ vs frequência $f$ dos filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento acelerado durante: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 e (j) 10 ciclos.....	63

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
1.1 OBJETIVOS.....	12
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>13</b>
2.1 POLÍMEROS.....	13
2.2 POLIANILINA.....	16
2.2.1 Síntese da PANI.....	17
2.2.2 Dopagem por protonação da PANI.....	18
2.2.3 Aplicações da PANI.....	19
2.3 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE.....	20
2.4 DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA.....	21
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>25</b>
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	25
3.2 FABRICAÇÃO DOS FILMES.....	26
3.2.1 Preparação dos substratos.....	26
3.2.2 Destilação da anilina.....	27
3.2.3 Síntese e deposição da PANI no PEAD.....	28
3.3 ENSAIOS DOS FILMES DE PEAD/PANI.....	30
3.3.1 Ensaio térmico.....	31
3.3.2 Ensaio de envelhecimento natural.....	31
3.3.3 Ensaio de envelhecimento acelerado.....	32
3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	33
3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	34
3.4.2 Microscopia óptica.....	35
3.4.3 Espectroscopia de impedância.....	35
<b>4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>37</b>
4.1 FILMES DE PEAD/PANI.....	37
4.1.1 Microscopia óptica.....	38
4.1.2 MEV.....	40
4.1.3 Espectroscopia de impedância.....	42
4.2 ENSAIO TÉRMICO.....	45
4.2.1 Microscopia óptica.....	46
4.2.2 Espectroscopia de impedância.....	48
4.3 ENVELHECIMENTO NATURAL.....	52
4.3.1 Microscopia óptica.....	53
4.3.2 Espectroscopia de impedância.....	55
4.4 ENVELHECIMENTO ACELERADO.....	59
4.4.1 Microscopia óptica.....	60
4.4.2 Espectroscopia de impedância.....	61
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>65</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>66</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Dispositivos eletrônicos orgânicos (Organic Electronic Devices - OEDs) são dispositivos eletrônicos, tais como transistores, células solares e sensores, que utilizam materiais orgânicos em sua fabricação, como polímeros condutores. Esses materiais oferecem vantagens como flexibilidade, leveza, baixo custo e baixa toxicidade em comparação com dispositivos eletrônicos tradicionais baseados em materiais inorgânicos (MONKMAN; FRIEND, 2019). Os OEDs podem ser aplicados em diversas áreas, como em displays flexíveis, dispositivos de armazenamento de energia e sensores (KIM; KIM, 2020). Além disso, apresentam potencial para uso em eletrônica de consumo, como em smartphones, tablets e wearables (SIRRINGHAUS, 2014).

A polianilina (PANI) é um polímero orgânico condutor, de baixo custo e de fácil processamento em grande escala, tornando-se uma opção promissora para diversas aplicações tecnológicas, como na fabricação de sensores, baterias, capacitores e dispositivos eletrônicos flexíveis (CHANDRA et al., 2020; LI et al., 2021). Além disso, a PANI apresenta propriedades únicas, como a capacidade de mudar de cor em resposta a estímulos externos, o que abre possibilidades para a criação de novos materiais inteligentes (LI et al., 2021) algumas maneiras de aproveitar a mudança de cor da polianilina pode ser no uso de um sensor de pH, já que a polianilina é sensível a mudanças no pH do ambiente, este sensor pode indicar a variação do nível de acidez ou alcalinidade e assim também pode ser utilizada na detecção de certos gases. Entretanto, ela não possui boas propriedades mecânicas e sua estabilidade a longo prazo ainda é uma questão a ser explorada (CHANDRA et al., 2020).

Por outro lado, o polietileno de alta densidade (PEAD) é um polímero comumente utilizado para a fabricação de filmes flexíveis devido à sua facilidade de processamento, alta resistência química, mecânica e ao impacto (BARR et al., 2020). Contudo, o PEAD tem baixíssima condutividade elétrica, o que limita sua aplicação em dispositivos eletrônicos (RASHID et al., 2020).

De acordo com estudos recentes, a incorporação da PANI ao PEAD resulta em um filme polimérico com características únicas, incluindo condutividade, leveza, flexibilidade, resistência química e mecânica (GOLIN, 2019; LIAO et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2021; WU et al., 2022). Essas propriedades sugerem que filmes de PEAD/PANI têm grande

potencial para aplicação na Eletrônica Orgânica, principalmente na área de sensores, como sensor de pH, de temperatura, sensor ambiental e sensor de gases.

No entanto, em geral, os estudos realizados não compreendem investigações acerca das propriedades desses materiais quando expostos a condições ambientais adversas ou ao seu tempo de vida e operação. Como materiais poliméricos são suscetíveis a diversas reações de degradação, a quais podem ocorrer dependendo da estrutura química, do modo de processamento e da forma de uso do material (DE PAOLI, 2008), é essencial estudar a estabilidade desse sistema polimérico de PEAD e PANI em diferentes condições ambientais, de modo a investigar sua estabilidade física e elétrica que é um fator crítico para que sua aplicação seja, de fato, promissora.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a estabilidade física e elétrica de filmes de polianilina em substrato flexível polietileno de alta densidade (PEAD/PANI) diante de diversas condições ambientais.

Para atingir este objetivo principal, importantes etapas foram realizadas como objetivos específicos, dentre elas:

- Fabricar filmes flexíveis de PEAD/PANI;
- Caracterizar os filmes obtidos por meio de microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica e espectroscopia de impedância;
- Expor os filmes a diferentes condições ambientais, tais como calor, umidade e radiação UV;
- Analisar a estabilidade física dos filmes por meio de microscopia óptica;
- Investigar as propriedades elétricas dos filmes antes e após a exposição às condições ambientais;
- Identificar a relação entre a estabilidade física e elétrica dos filmes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado um referencial teórico sobre os temas e materiais abordados nesse trabalho, que são: polímeros, polianilina, polietileno de alta densidade e degradação polimérica.

### 2.1 POLÍMEROS

Um polímero é uma macromolécula composta por dezenas de milhares de unidades de repetição, chamadas de meros, sendo sua matéria-prima o monômero. Este material é formado por ligações covalentes. Dependendo da estrutura química e do número médio de meros por cadeia, bem como do tipo de ligações covalentes, os polímeros podem ser classificados em três grandes grupos: plásticos, borrachas e fibras (TRAVAIN et al., 2001).

É possível observar que, conforme o tamanho da molécula (massa molar) do polímero varia, suas propriedades físicas também variam. Quando o tamanho da molécula é pequeno, pequenas alterações no polímero causam grandes mudanças em suas propriedades físicas. Essas mudanças tendem a ser menores à medida que o tamanho da molécula aumenta. Esse aspecto é utilizado de maneira vantajosa, pois com base nesse tipo de informação são produzidos comercialmente vários tipos de polímeros para atender às necessidades específicas de uma aplicação ou técnica de processamento (ODIAN et al., 2004).

As propriedades mecânicas dos polímeros são determinadas por muitos parâmetros comumente utilizados para metais, tais como módulo de elasticidade, limite de escoamento e resistência à tração. A maioria das características mecânicas dos polímeros é altamente sensível à taxa de deformação, temperatura e à natureza química do ambiente (incluindo a presença de água, oxigênio e solventes orgânicos) (TRAVAIN et al., 2001, 2006).

Existem diversos tipos de materiais poliméricos menos conhecidos, para os quais há uma ampla gama de aplicações. Na verdade, uma maneira de classificar esses materiais é de acordo com sua aplicação final. Nas aplicações dos polímeros, destacamos o seu uso como revestimento. Esse tipo de material é aplicado nas superfícies de outros

materiais com o objetivo de protegê-los contra reações corrosivas, deterioração e também para proporcionar isolamento elétrico, além de melhorar a aparência do material (SANTOS et al., 2013).

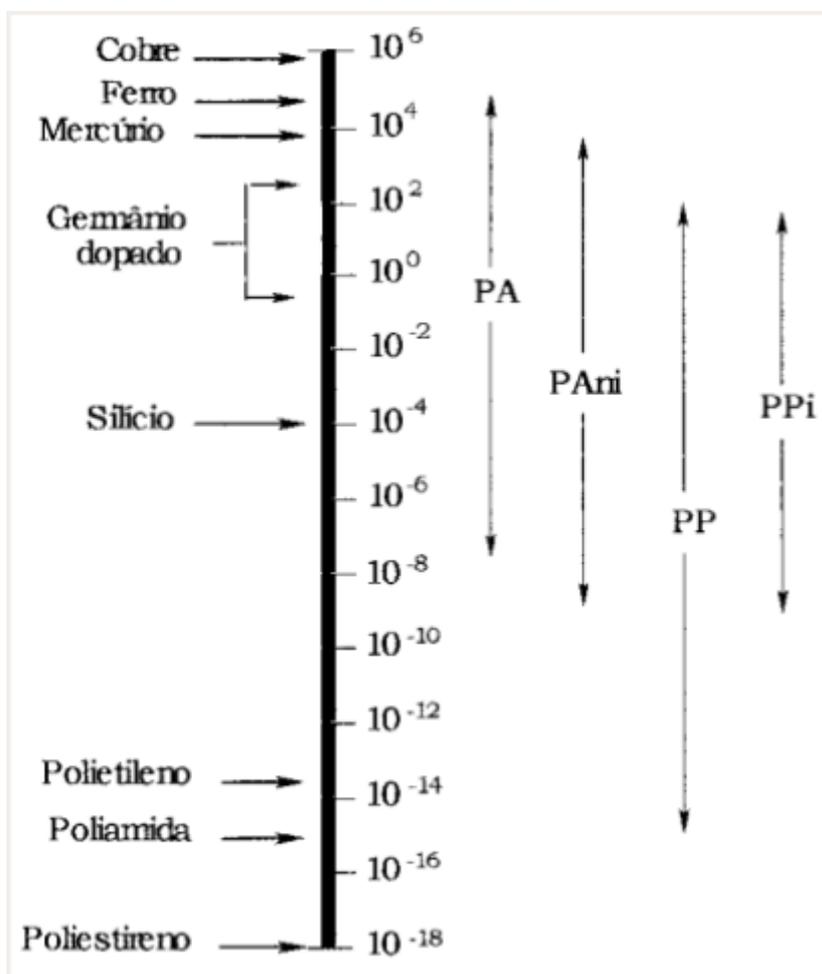
Alguns polímeros também desempenham a função de adesivo, sendo extremamente úteis para unir as superfícies de dois materiais sólidos. Os materiais poliméricos encontram ampla aplicação na forma de filmes finos, sendo utilizados em sacos de embalagem de produtos alimentícios, artigos têxteis e em diversos outros produtos. Uma das propriedades mais atrativas dos polímeros orgânicos é a sua capacidade de atuar como excelente isolante elétrico (MACHADO et al., 2008).

Além disso, há um grande interesse na possibilidade de produzir polímeros que atuem como condutores elétricos. Esses materiais têm o potencial de revolucionar a indústria elétrica e eletrônica, ao combinarem propriedades mecânicas excepcionais, como flexibilidade, leveza e resistência ao impacto, com propriedades químicas, como resistência à corrosão. Adicionalmente, sua fácil preparação e baixo custo de fabricação são aspectos relevantes a serem considerados (MACHADO et al., 2008; MAIA et al., 2000).

Os polímeros condutores são capazes de deixar a eletricidade passar por eles devido à presença de certos produtos químicos e ligações especiais chamadas de ligações conjugadas. Essas ligações ajudam os elétrons a fluir através do material. Esses polímeros são feitos de longas cadeias de moléculas com certas ligações especiais que se alternam. Quando tiramos um elétron de uma dessas ligações, criamos uma carga positiva chamada "polaron". Se continuarmos removendo elétrons, podemos formar uma carga positiva mais forte chamada bipolaron, que é muito estável. Essa carga positiva pode se mover ao longo da cadeia, passando de uma ligação especial para outra, permitindo a condução elétrica. Esse processo de remoção de elétrons ou oxidação pode ser repetido, formando mais cargas positivas ao longo da cadeia (ODIAN et al., 2004).

As famílias mais comuns de polímeros condutores são derivadas do poliacetileno, polianilina, polipirrol e politiofeno. A estrutura desses polímeros na forma não dopada, bem como uma comparação das condutividades dos polímeros condutores com outros materiais é apresentada na Figura 2.1 (MAIA et al., 2000).

**Figura 2.1:** Comparação entre a condutividade elétrica de polímeros condutores e outros materiais.



Fonte: MAIA, 2000.

A propriedade condutora dos polímeros orgânicos despertou grande interesse entre os pesquisadores, especialmente nas áreas de química, física, engenharia e ciência dos materiais. Esses polímeros possibilitam a criação de uma nova geração de materiais com propriedades elétricas e ópticas semelhantes às de metais ou semicondutores, combinadas com as vantagens mecânicas e de processamento dos polímeros (GOLIN, 2019).

Essas características dos polímeros condutores apresentam um grande potencial de aplicação tecnológica em baterias, dispositivos eletrocromicos, revestimentos antiestáticos, catalisadores, sensores, proteção contra corrosão, membranas de troca iônica, entre outras aplicações (GOLIN, 2019; SANTOS et al., 2013).

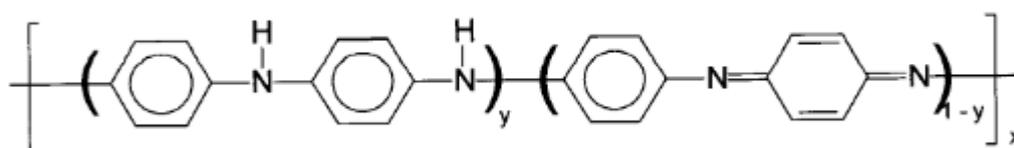
## 2.2 POLIANILINA

Dentre os polímeros condutores amplamente utilizados em dispositivos eletrônicos, destaca-se a polianilina (PANI). Este material se distingue pela facilidade de obtenção e processamento, baixo custo e sensibilidade à temperatura ambiente, o que permite a variação e o controle reversível de sua condutividade elétrica. Isso é possível alternando a exposição a soluções ácidas ou básicas (TRAVAIN et al., 2001).

A PANI é sintetizada pela oxidação da anilina em condições ácidas. Esse polímero é notável por sua estabilidade química e solubilidade em diversos solventes, facilitando a formação de fibras e filmes. Além disso, conta com a vantagem do baixo custo do monômero (anilina) e níveis de condutividade próximos aos do cobre (cerca de  $10^5$  S/cm), tornando-se uma escolha comum para aplicações tecnológicas (TRAVAIN et al., 2006).

Como mostrado na Figura 2.2, a PANI é constituída por grupos -NH- com grupamentos fenil em ambos os lados e pode ser obtida através da oxidação direta de seus monômeros, processo conhecido como síntese química, ou por meio da síntese eletroquímica, que envolve a oxidação eletroquímica dos monômeros sobre um eletrodo (SANTOS et al., 2013).

**Figura 2.2:** Estrutura química da PANI.

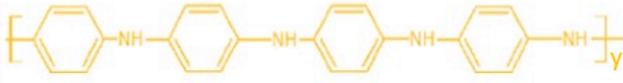
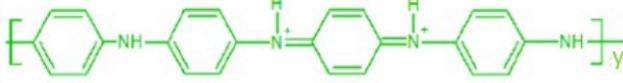
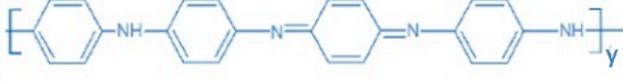
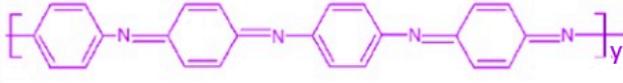


Fonte: GONÇALVES, 2013.

Essa estrutura química é denominada de fórmula geral das polianilinas, pois é composta por **y** unidades repetitivas de espécies reduzidas e **1-y** unidades repetitivas de espécies oxidadas, o que possibilita variações no estado de oxidação do polímero quando **y** varia entre 0 e 1 (TRAVAIN et al., 2001, 2006). Para cada estado de oxidação tem-se

um tipo de polianilina, que, conseqüentemente, apresenta cor e condutividade elétrica distintas, como especificado na Tabela 2.1 (GOLIN et al., 2019).

**Tabela 2.1:** Diferentes estados de oxidação da polianilina.

Estado de Oxidação	Estrutura - Cor	Condutividade
Leucoesmeraldina		Isolante
Sal de Esmeraldina		Semicondutor
Base Esmeraldina		Isolante
Pernigranilina		Isolante

Fonte: GOLIN, 2019.

O estado de oxidação mais relevante ocorre quando o polímero está parcialmente oxidado, com o mesmo número de unidades reduzidas e oxidadas, ou seja, quando  $1-y = 0,5$ . Nessa forma, a PANI é chamada de esmeraldina e pode ainda estar tanto na forma de base, em que o polímero é azul e isolante, quanto na forma de sal, em que o polímero é verde e condutor (TRAVAIN et al., 2001, 2006).

### 2.2.1 Síntese da PANI

A PANI pode ser obtida por síntese química ou eletroquímica. Na síntese química, ocorre a oxidação direta do monômero (anilina). É possível utilizar diversos agentes químicos oxidantes, como  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$ , e vários meios ácidos, como  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  e  $\text{HPF}_6$  (BIANCHI et al., 1997).

Um dos agentes mais comumente utilizados é o persulfato de amônio  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  em solução aquosa de HCl, mantendo um pH entre 0 e 2. Na síntese da PANI, utiliza-se uma razão de agente oxidante para monômero de 1:4, com a anilina sendo usada em excesso na síntese química. Isso resulta na formação de um precipitado na forma de um pó verde escuro, isto é, PANI no estado de sal de esmeraldina, no qual 42% dos átomos de nitrogênio estão protonados (GONÇALVES et al., 2013).

### 2.2.2 Dopagem por protonação da PANI

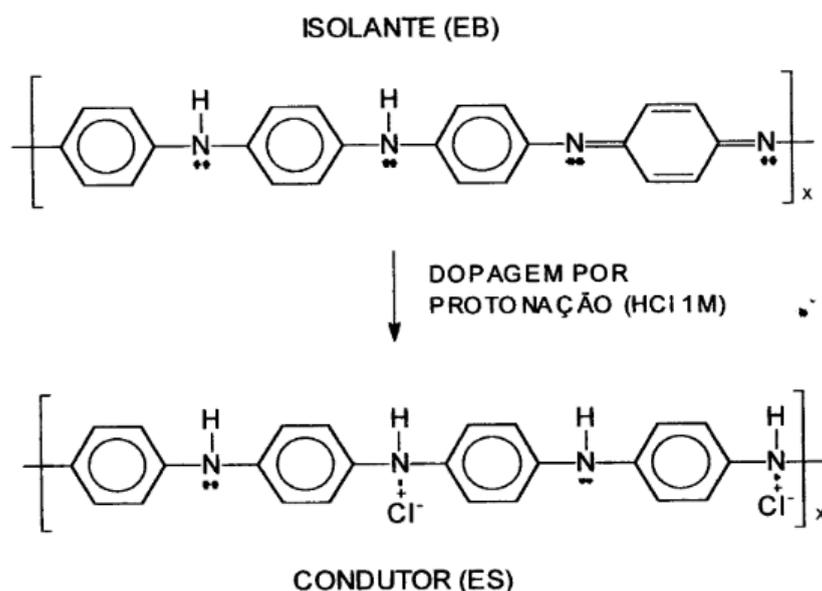
A condutividade elétrica está relacionada ao estado de oxidação, que envolve a remoção ou adição de elétrons ao sistema ( $\pi$ ) da estrutura polimérica. Na PANI, a condutividade depende de dois fatores: o estado de oxidação do polímero e o grau de protonação dos átomos de nitrogênio na estrutura (SCANDIUCCI et al., 2000).

A dopagem da PANI ocorre quando o polímero passa da forma base esmeraldina para a forma sal de esmeraldina. Esse processo de dopagem é realizado pela adição de ácido, em que uma solução com íons  $\text{H}^+$  interage com os átomos de nitrogênio, formando a estrutura de um bipolaron (TRAVAIN et al., 2001, 2006). Considerando a estrutura ressonante, as cargas podem ser deslocadas de forma significativa, o que explica a condutividade gerada (SANTOS et al., 2013).

Na forma esmeraldina, a PANI possui os átomos de nitrogênio distribuídos em 50% de unidades de imina e 50% de unidades de amina. Nas unidades de imina, que possuem um caráter mais eletronegativo devido à hibridação  $\text{sp}^2$  do átomo de nitrogênio, ocorre a protonação. Esse processo é influenciado pelo pH da solução ácida dopante e pode ser controlado conforme a necessidade de condutividade elétrica. Além das unidades de imina, a protonação também pode ocorrer em alguns grupos de amina (LIAO et al., 2013).

No processo de protonação, o polímero passa por uma transição do estado não condutor para um estado metálico. Geralmente, é utilizado um ácido forte para a protonação, sendo o ácido clorídrico a opção mais eficaz devido ao seu alto grau de dissociação em meio aquoso. Na Figura 2.3 pode-se observar o esquema de dopagem da PANI com ácido clorídrico (HCl 1 M) (SANTOS et al., 2013).

**Figura 2.3:** Esquema do processo de protonação da PANI.



Fonte: SCANDIUCCI, 2000.

### 2.2.3 Aplicações da PANI

Este polímero orgânico tem chamado bastante atenção devido à sua capacidade de conduzir eletricidade e de mudar de cor. Além disso, é de baixo custo, durável, fácil de produzir e manusear. Dessa forma, a PANI vem sendo utilizada em uma ampla gama de aplicações, tais como: proteção antiestática, revestimentos condutivos, tintas condutoras, liberação controlada de fármacos, materiais de eletrodo, supercapacitores, eletrônica orgânica, eletrônica flexível e sensores (TRAVAIN et al., 2001).

No entanto, a PANI não possui boas propriedades mecânicas e quando processada na forma de filme fino se torna frágil e quebradiça. Isto limita a fabricação de filmes autossustentáveis apenas com este polímero, mas abre portas para o desenvolvimento de novos estudos voltados para a associação da PANI com materiais que possam agregar boas propriedades mecânicas (CHANDRA et al., 2020). Neste trabalho, foi utilizado o polietileno de alta densidade (PEAD) como substrato para os filmes de PANI, proporcionando flexibilidade e excelentes propriedades mecânicas.

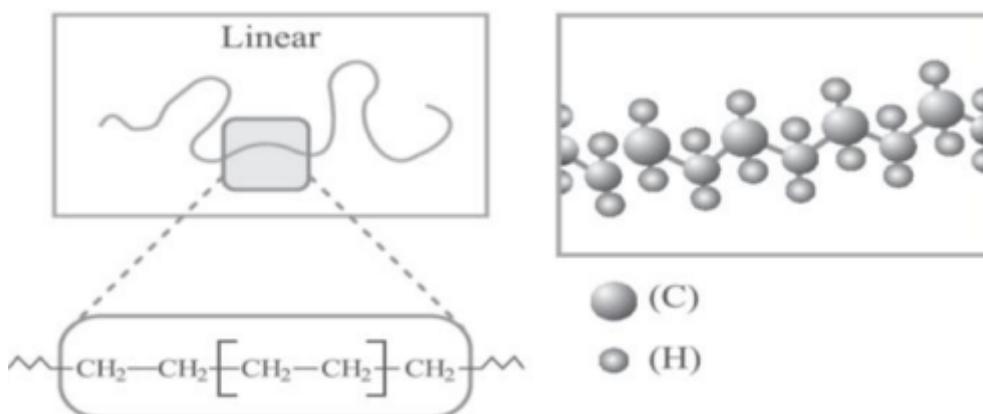
## 2.3 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

O polietileno é um polímero cristalino e flexível, cujas propriedades dependem da quantidade relativa das fases amorfas e cristalinas. Este material é resistente à maioria dos produtos químicos comuns e parcialmente solúvel em todos os solventes a temperaturas abaixo de 60°C (COUTINHO et al., 2023). Dependendo das condições de polimerização, podem ser produzidos:

- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD);
- Polietileno de Alta Densidade (PEAD);
- Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD);
- Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM);
- Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD).

A linearidade das cadeias no PEAD, representada na Figura 2.4, resulta em maior densidade, o que torna a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias mais eficientes. Isso aumenta a cristalinidade, levando à fusão em temperaturas mais altas (COUTINHO et al., 2023).

**Figura 2.4:** Representação da estrutura química do PEAD.



Fonte: COUTINHO, 2003.

As propriedades mecânicas desse material são fortemente influenciadas pelo peso molecular, teor de ramificações, estrutura morfológica e orientação. Ao contrário das

propriedades elétricas, que não são afetadas pela densidade ou pelo peso molecular. Assim, em comparação com o polietileno (PE), o polietileno de alta densidade (PEAD) apresenta maior rigidez, ponto de amolecimento e resistência à deformação, mas também tem suas desvantagens, como menor resistência ao impacto, alongamento, flexibilidade e transparência (TORRES et al., 2010). Algumas propriedades mecânicas do PEAD são apresentadas na Tabela 2.2 a seguir.

**Tabela 2.2:** Propriedades mecânicas do PEAD.

<b>PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PEAD</b>	
<b>Módulo de elasticidade</b>	1 GPa
<b>Limite de escoamento</b>	26 – 33 MPa
<b>Limite de resistência à tração</b>	22 – 31 MPa
<b>Alongamento percentual</b>	10 – 1200

Fonte: GOLIN, 2019.

O PEAD é amplamente utilizado em diversos setores da indústria de transformação de plásticos. Por meio do processo de injeção, é utilizado na fabricação de baldes, bacias, brinquedos, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, entre outros produtos. Já por meio da extrusão, é aplicado no isolamento de fios telefônicos, revestimento de tubulações, e assim por diante (TORRES et al., 2010; COUTINHO et al., 2023).

## 2.4 DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA

A degradação dos polímeros consiste em alterações que afetam características inerentes do material, como cor, forma, flexibilidade, resistência elétrica, aspecto visual, resistência mecânica, dureza, entre outras. Essas mudanças podem ser causadas pela influência de um ou mais fatores ambientais, como calor, luz ou a aplicação de produtos químicos (DE PAOLI, 2008).

Os polímeros são materiais que ficam expostos a vários tipos de intemperismo, o que provoca a degradação do material, comumente denominada de envelhecimento (DE PAOLI, 2008). Há várias abordagens para compreender a degradação polimérica, sendo elas:

1) Quanto aos tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação

Os polímeros estão sujeitos a reações químicas, seja durante sua produção ou em seu uso cotidiano. Cada tipo de reação química que o polímero sofre proporciona uma forma distinta de energia para o sistema, rompendo as ligações químicas e superando a barreira de potencial para que ocorram as reações de degradação. As reações químicas que podem ocorrer são cisão (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização (DE PAOLI, 2008).

2) Quanto ao processo de iniciação dessas reações químicas

As reações químicas nos polímeros podem iniciar a partir de processos:

- **Térmicos:** Os polímeros orgânicos têm temperaturas de utilização bastante baixas, geralmente entre 100 a 200°C no máximo. Esses polímeros são formados por ligações covalentes, com uma energia de dissociação entre 300 e 850 kJ. Essas ligações podem ser quebradas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de calor. As interações inter e intra moleculares estão relacionadas à condutividade térmica, que é o transporte de calor pela massa polimérica. Se essa propriedade for mais eficiente, favorece a degradação térmica. Por outro lado, se a condutividade térmica for mais fraca, a degradação será superficial. A estabilidade térmica também é afetada pela mobilidade das macromoléculas, que por sua vez é influenciada pelo grau de cristalinidade e pela disposição da fase cristalina no material. Um polímero com baixo grau de cristalinidade apresenta um maior entrelaçamento das cadeias poliméricas, o que restringe os movimentos macromoleculares e reduz a dissipação de energia térmica, aumentando a probabilidade de quebra de ligações (DE PAOLI, 2008).
- **Fotoquímicos:** A degradação fotoquímica ocorre apenas em um estado eletrônico excitado, quando o polímero é exposto à luz. Esses estados excitados podem ser

gerados pela absorção de luz nas faixas de comprimento de onda que vão do ultravioleta (200 a 370 nm) ao visível (370 a 700 nm) (DE PAOLI, 2008).

- **Radiação de Alta Energia:** Este tipo de degradação é mais comum em aplicações modernas de termoplásticos e elastômeros. A radiação de alta energia consiste em qualquer tipo de radiação eletromagnética que possui energia quântica ou cinética maior do que as energias de ligação química existentes no polímero. Portanto, a exposição a esse tipo de energia sempre desencadeará algum tipo de reação química (DE PAOLI, 2008).
- **Mecânicos e Termomecânicos:** A aplicação de uma tensão ou esforço mecânico leva a alterações estruturais no material, resultando com o tempo na degradação do polímero. Isso provoca fenômenos de fratura ou modificações químicas no material induzidas pelo estresse mecânico ou pelo cisalhamento combinado com reações químicas (DE PAOLI, 2008).
- **Químicos, Fotoquímicos e Termoquímicos:** A degradação por agentes químicos ocorre quando o polímero é exposto a agentes químicos agressivos, como resíduos de catalisadores, impurezas de monômeros, aditivos, entre outros. Essa degradação química pode ser causada por agentes externos, como a ação química de óleos lubrificantes, combustíveis, fluidos hidráulicos em tubos e vedantes, contato com óxidos metálicos, soluções de lavagem e esterilização, hidrólise, etc. Além disso, podem ocorrer degradações químicas internas devido a contaminações no processo de polimerização, resíduos de catalisadores, aditivos, misturas com produtos de qualidade inferior, cargas e agentes corantes (DE PAOLI, 2008).
- **Stress-Cracking:** É um fenômeno no qual um polímero sofre degradação causada por um agente químico enquanto está submetido a uma tensão mecânica. Esse processo de degradação está associado a dois fatores: a tensão mecânica e o contato com um fluido (DE PAOLI, 2008).

O material polimérico pode sofrer diferentes reações de degradação simultaneamente, dependendo de sua estrutura química, do modo como foi processado e da forma como é utilizado. Assim, para avaliar sua estabilidade é necessário submeter o material a ensaios que simulem as condições de uso às quais ele estaria exposto durante seu tempo de operação (DE PAOLI, 2008).

Para avaliar o envelhecimento de um polímero, é fundamental utilizar um conjunto de corpos de prova. Alguns desses corpos de prova devem ser mantidos em uma sala climatizada e protegida da luz, enquanto outros passam por um processo de envelhecimento natural ou acelerado. As variações nas propriedades das amostras são avaliadas por meio de inspeção visual e ensaios destrutivos ou não destrutivos, como microscopias, FTIR e ensaios mecânicos, e são relatadas em relação ao conjunto que não foi envelhecido (DE PAOLI, 2008).

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho. Sendo assim, são descritos os materiais utilizados, as etapas realizadas para a fabricação dos filmes de polianilina (PANI) em substratos de polietileno de alta densidade (PEAD), os ensaios realizados com os filmes e as técnicas de caracterização utilizadas.

#### 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

A síntese da PANI envolve a utilização de materiais específicos para promover a reação química e obter o polímero no estado de oxidação desejado. Neste trabalho, a síntese foi realizada *in situ*, isto é, diretamente no substrato utilizando os materiais descritos a seguir.

##### Material para o substrato:

- *Tyvek*® - Folha flexível de PEAD empregada como substrato para os filmes de PANI.

##### Reagentes para a síntese da PANI:

- *Anilina* P.A. ( $C_6H_7N$ ) marca *NEON* - monômero utilizado para sintetizar a polianilina;
- *Persulfato de Amônio* P.A.  $[(NH_4)_2S_2O_8]$  marca *Synth* - agente oxidante utilizado para iniciar a reação de polimerização da anilina;
- *Ácido Clorídrico* (HCl) - meio ácido utilizado para manter o pH ácido durante o processo de síntese.

## 3.2 FABRICAÇÃO DOS FILMES

### 3.2.1 Preparação dos substratos

Para fabricar os filmes foi utilizado como substrato um material denominado Tyvek®, produzido e comercializado pela empresa Dupont. Esse material, categorizado como não-tecido, é feito com fibras puras de PEAD, com diâmetro entre 0,5 e 10  $\mu\text{m}$ , dispostas aleatoriamente e unidas por calor e pressão. Ele é comercializado em forma de folhas, conforme ilustrado na Figura 3.1.

**Figura 3.1:** Tyvek em (a) folha e (b) recortado.



Inicialmente, a folha de Tyvek® foi cortada a laser, obtendo substratos de tamanhos padronizados com formato retangular de 20 mm por 38 mm seguindo a tese da doutora Alana Golin. Após o corte, os substratos passaram por uma etapa de limpeza para remoção de impurezas externas. Para isso, os substratos foram colocados em uma solução de água destilada e detergente, com concentração de 1 ml de detergente para 500 ml de água, e foram agitados magneticamente por 1 hora. Após essa lavagem, foram imersos em água destilada e agitados por mais 1 hora para enxágue. Em seguida, foram retirados da água, dispostos em uma placa de vidro limpa e colocados no exaustor à temperatura ambiente até estarem completamente secos.

### 3.2.2 Destilação da anilina

Para eliminar impurezas presentes na anilina, foi realizado um processo de purificação do reagente utilizado. Para isso, a anilina passou por um processo de destilação a vácuo, realizado em um evaporador rotativo ou rotaevaporador (marca IKA - modelo RV 8), como mostrado na Figura 3.2 a seguir.

**Figura 3.2:** Destilação da anilina em rotaevaporador.



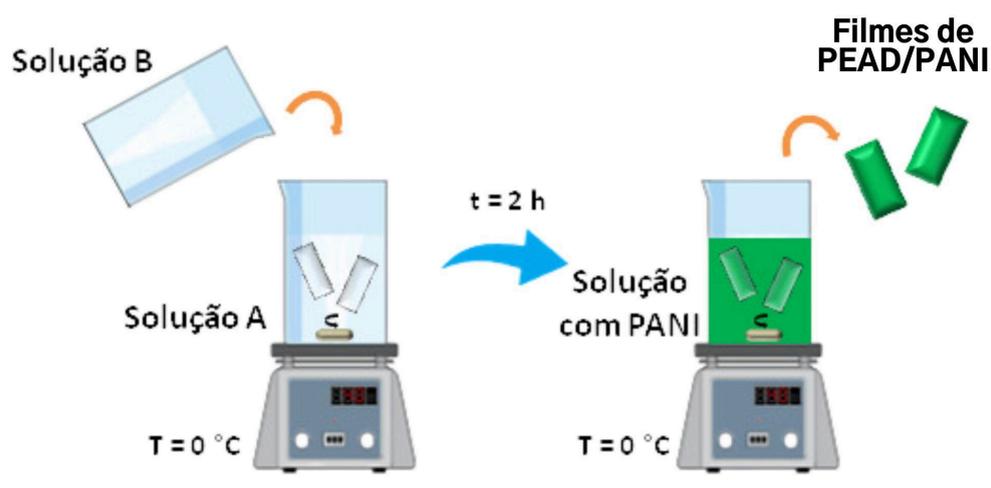
A anilina impura (cor marrom) foi adicionada ao frasco de evaporação e colocada em banho de água a 80°C com rotação de 70 rpm. Neste processo, a anilina purificada (incolor) é condensada e armazenada no frasco de recepção conectado à coluna de condensação vertical. Após a destilação, o volume de anilina purificada foi armazenado em ambiente refrigerado e livre de luz, para evitar sua oxidação.

### 3.2.3 Síntese e deposição da PANI no PEAD

A PANI foi sintetizada por oxidação química a partir da técnica de polimerização *in situ* (SILMAR, 2001). Essa técnica é prática, rápida e de baixo custo para a fabricação de filmes poliméricos. Nela, os substratos são inseridos na solução onde ocorre a formação do polímero através da oxidação química do monômero. Isso resulta na formação de uma fina camada do polímero sintetizado na superfície dos substratos submersos.

Seguindo esse método, a PANI foi sintetizada diretamente na superfície dos substratos de PEAD a partir de apenas duas soluções, como demonstrado na Figura 3.3.

**Figura 3.3:** Representação da polimerização *in situ* e obtenção dos filmes de PEAD/PANI.



Fonte: Adaptado de GOLIN, 2019.

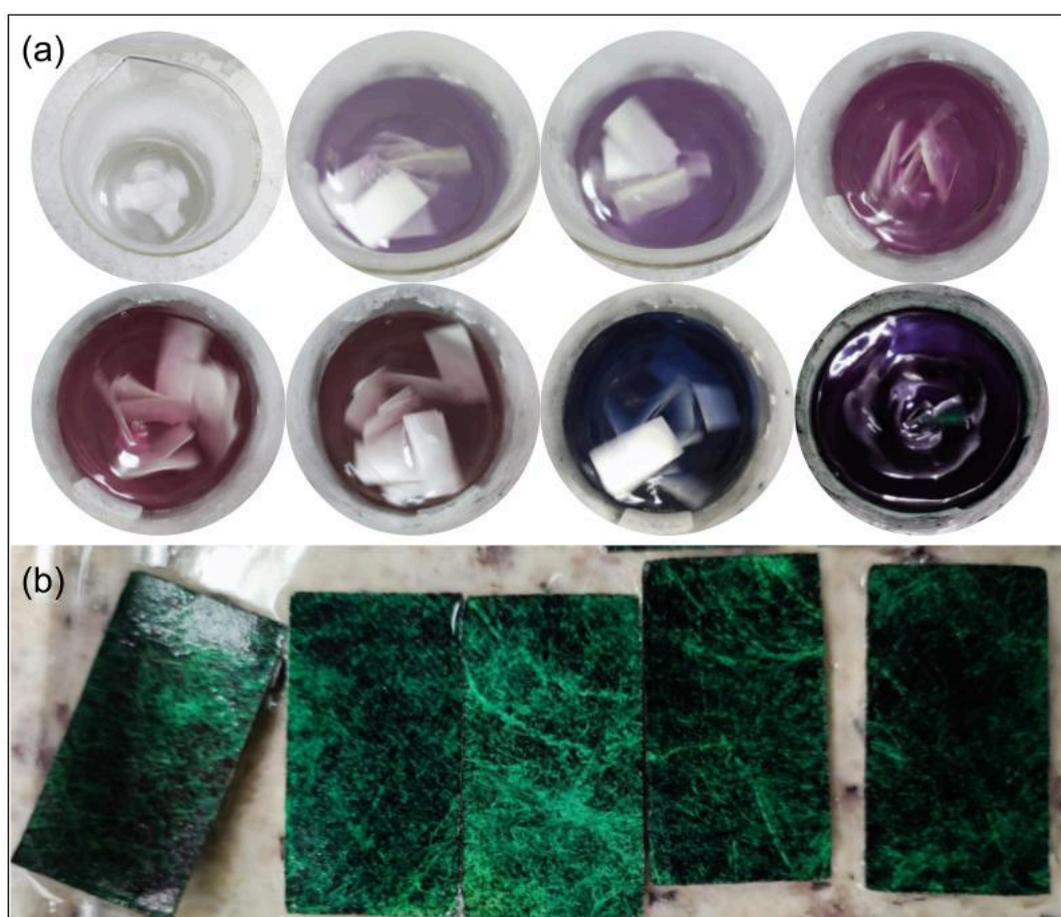
Inicialmente, as soluções A e B foram preparadas com as seguintes composições:

- **Solução A:** em um béquer de 2000 ml, foram misturados 600 ml de HCl (1 M) e 40 ml de anilina destilada;
- **Solução B:** em um béquer de 500 ml, foram adicionados 400 ml de HCl (1 M) e 23,04 g de persulfato de amônio, e misturados com bastão de vidro até a completa diluição.

Em seguida, ambas as soluções foram resfriadas em um congelador até atingirem  $0^{\circ}\text{C}$ . Após, a *solução A* foi retirada do congelador e colocada em um recipiente com gelo

(para manter a temperatura) em um agitador magnético em agitação constante. Os substratos de PEAD foram adicionados à *solução A* em agitação. Em seguida, a *solução B* foi retirada do congelador e adicionada lentamente ao béquer com a *solução A* e os substratos. Imediatamente, a coloração da solução foi alterada de transparente para roxo claro (lilás) e, com o passar do tempo, para tons rosas, azuis, até obter uma coloração bem escura com aspecto metálico, como pode ser observado nas imagens presentes na Figura 3.4(a).

**Figura 3.4:** Síntese *in situ* da PANI nos substratos de PEAD: (a) mudança de coloração durante o processo e (b) filmes de PEAD/PANI obtidos.

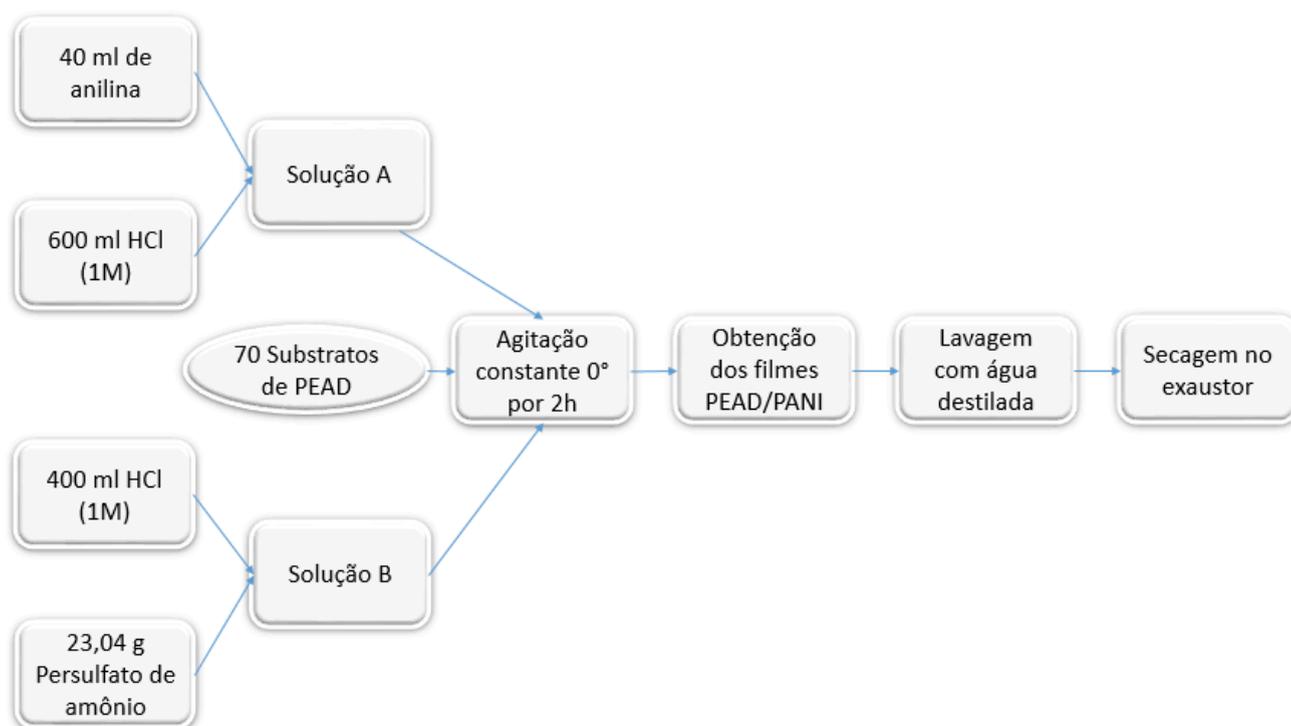


Após 2 horas com a solução em agitação, tempo necessário para a completa polimerização da anilina, o agitador magnético foi desligado. Os substratos, que antes eram brancos, apresentavam coloração verde, indicando que foi sintetizada a PANI sal de esmeraldina, ou seja, no estado condutor.

Os substratos de PEAD revestidos com um filme fino de PANI foram retirados da solução com o auxílio de um pinça. Logo, foram enxaguados individualmente com jato de água destilada, produzido com uma pisseta, para remover a PANI residual, isto é, que não adsorveu ao substrato. Por fim, os filmes de PEAD/PANI foram dispostos em uma placa de vidro limpa, como mostrado na Figura 3.4(b), e deixados na capela com exaustão até a secagem completa.

Um esquema geral das etapas realizadas para a fabricação dos filmes de PEAD/PANI é mostrado na Figura 3.5.

**Figura 3.5:** Esquema geral da síntese química da PANI em substratos de PEAD.



### 3.3 ENSAIOS DOS FILMES DE PEAD/PANI

Para avaliar a estabilidade física e elétrica dos filmes de PEAD/PANI quando expostos a diferentes condições ambientais, as amostras fabricadas foram submetidas a ensaios térmico, de envelhecimento acelerado e intemperismo, como descritos a seguir.

### 3.3.1 Ensaio térmico

Com o propósito de avaliar a estabilidade física e elétrica dos filmes de PEAD/PANI quando expostas ao calor, algumas amostras foram submetidas ao ensaio térmico. Tal ensaio foi realizado em uma estufa de secagem e esterilização (marca *Lucadema - 100L*), mostrada na Figura 3.6.

**Figura 3.6:** Estufa utilizada no ensaio térmico.



Diversas temperaturas foram empregadas no ensaio, sendo elas: 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 93, 97 e 100°C. Cada filme de PEAD/PANI foi submetido a uma dessas temperaturas por um período de 24 horas. Dessa forma, este ensaio foi realizado em 12 amostras.

### 3.3.2 Ensaio de envelhecimento natural

Para investigar a estabilidade física e elétrica dos filmes de PEAD/PANI quando expostos ao intemperismo natural (com variações de temperatura, radiação UV, chuva e vento), algumas amostras foram deixadas no ambiente de Foz do Iguaçu. Para isso, os

filmes foram fixados na superfície externa de uma janela, a qual se encontrava em um local propício para recebimento das intempéries sem nenhum impedimento. Inicialmente, no dia 15/12/2023, 14 filmes foram fixados na janela, como mostrado na Figura 3.7, e a cada 24 horas uma amostra era retirada. A última amostra foi removida no dia 29/12/2023 dando fim ao ensaio de envelhecimento natural.

**Figura 3.7:** Amostras expostas ao ambiente natural de Foz do Iguaçu.



Durante o período em que foi realizado este ensaio, em Foz do Iguaçu houve temperatura mínima de 16°C e máxima de 37°C, como também, fortes chuvas com rajadas máxima de vento de 72,2 km/h.

### 3.3.3 Ensaio de envelhecimento acelerado

Com o propósito de investigar a estabilidade física e elétrica dos filmes de PEAD/PANI quando expostos à intempéries por longos períodos, algumas amostras foram submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado. Este ensaio foi realizado em uma câmara de envelhecimento acelerado *Bass UUV-SIC/2015*, mostrada na Figura 3.8.

**Figura 3.8:** Câmara utilizada no ensaio de envelhecimento acelerado.



Esta câmara é capaz de simular ambientes com radiação UV (320 a 400 nm), umidade e calor. Para este ensaio, o ciclo de envelhecimento da câmara foi programado para durar 12 horas, realizando 8 horas de emissão de radiação UV, seguidas de 4 horas de umidade, sempre com temperatura constante de 25°C. Foram dispostas 10 amostras na câmara e a cada ciclo finalizado uma amostra era removida. Assim, as amostras foram submetidas de 1 a 10 ciclos de envelhecimento acelerado.

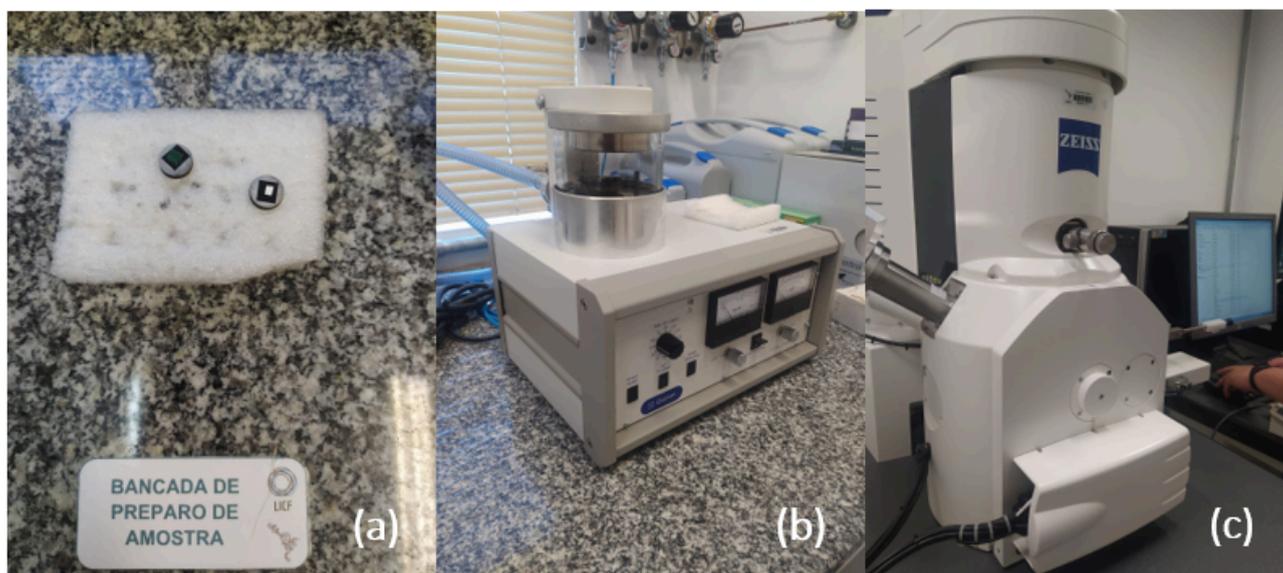
### 3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste tópico, são descritos os equipamentos empregados para análise do substrato de PEAD e dos filmes de PEAD/PANI sem ensaios e submetidos aos diferentes ensaios. As técnicas de caracterização utilizadas foram: Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Óptica e Espectroscopia de Impedância.

### 3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A análise das características microestruturais do PEAD, incluindo a disposição das fibras micrométricas que compõem o substrato e o revestimento da superfície dessas fibras pela PANI, foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio de varredura Zeiss EVO-MA10. Para realizar essa microscopia as amostras foram recortadas em tamanhos menores e revestidas (metalizadas) com uma camada de ouro e paládio, variando entre 9 nm e 4 nm, utilizando um SC7620 Quorum Mini Sputter Coater/Glow Discharge System. As imagens obtidas foram analisadas em um computador utilizando o Software SmartSEM, uma aplicação que ajuda à visualização e análise de dados provenientes de técnicas de microscopia de varredura. Imagens das etapas realizadas são mostradas a seguir, na Figura 3.9.

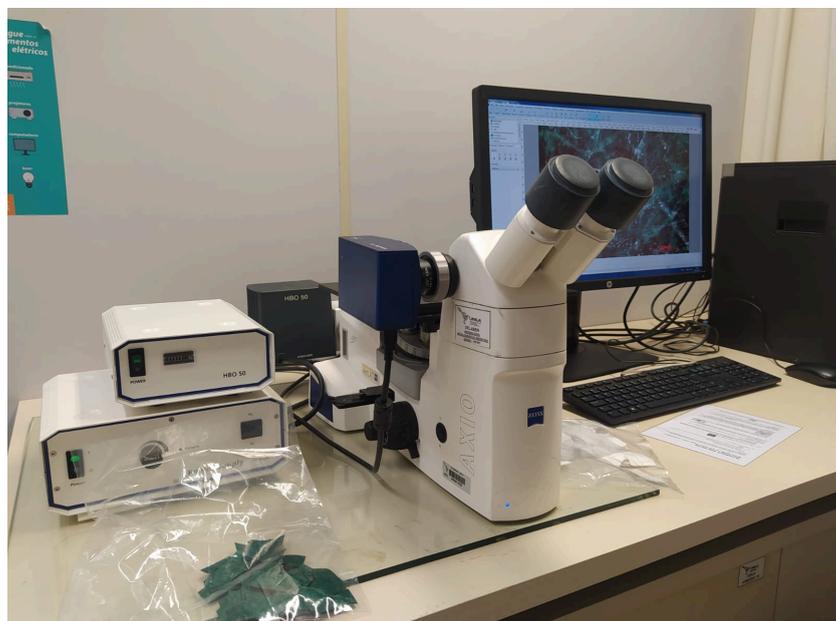
**Figura 3.9:** Etapas para a realização da microscopia eletrônica de varredura: (a) recorte dos filmes, (b) recobrimento com ouro e paládio por *sputtering* e (c) obtenção das micrografias.



### 3.4.2 Microscopia óptica

A técnica de microscopia óptica foi utilizada tanto para avaliar a adsorção da PANI ao substrato de PEAD após a síntese polimérica, quanto para verificar a estabilidade física dos filmes de PEAD/PANI após serem submetidos aos ensaios. As observações foram conduzidas utilizando um microscópio Zeiss (*Microscópio invertido metalográfico-Axio Vert A1*), mostrado na Figura 3.10.

**Figura 3.10:** Microscópio óptico.



As microscopias foram realizadas em diferentes aumentos (5x, 10x, 20x, 50x e 100x) e apenas as micrografias mais relevantes foram adicionadas neste trabalho.

### 3.4.3 Espectroscopia de impedância

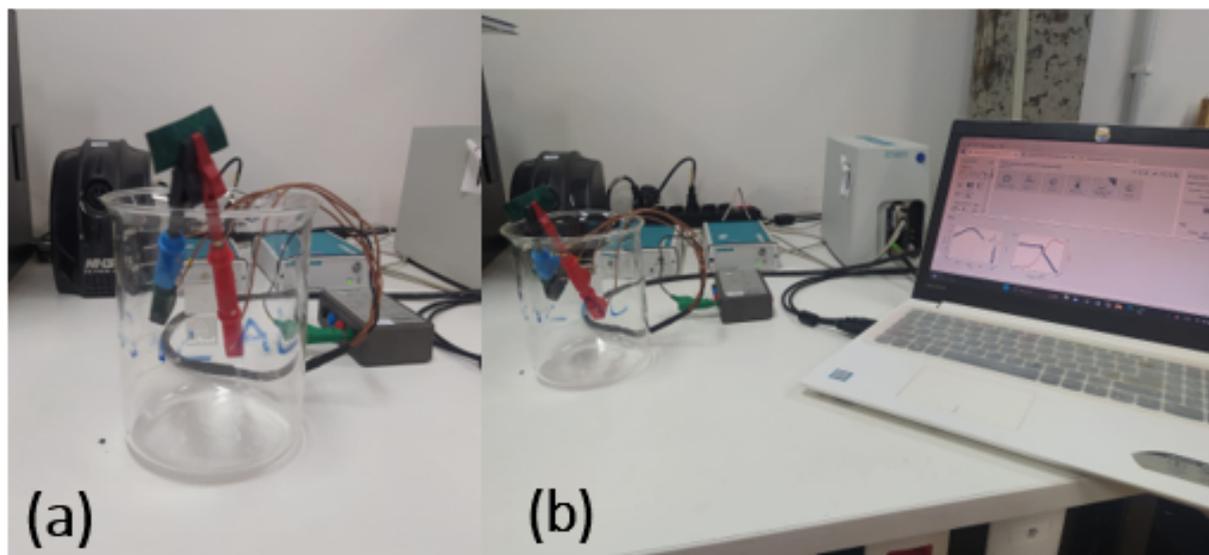
Medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas para analisar as propriedades elétricas dos filmes de PEAD/PANI, assim como a estabilidade elétrica desses filmes quando expostos aos processos de envelhecimento. Neste método, o material é exposto a uma tensão (V) com amplitude constante e frequência de oscilação

(f) variável. Os resultados são representados pelas componentes real  $Z'(f)$  e imaginária  $Z''(f)$  da impedância complexa  $Z^*(f)$  para cada valor de frequência  $f$ .

As medidas foram realizadas a partir de um potenciostato Autolab PGSTAT 302 em conjunto com o programa de aquisição de dados Nova 2.1.6. Este sistema opera em faixas de tensão entre 0 e 3 V, permitindo a medição de impedâncias superiores a 100 M $\Omega$  em uma amplitude de frequência que varia de 10  $\mu$ Hz a 32 MHz.

Durante as medições, aplicamos uma amplitude de tensão de 1 V, a qual demonstrou resultados mais consistentes, enquanto variamos a frequência de oscilação de 0,01 Hz a 1 MHz. Essa faixa de frequência foi selecionada devido à menor probabilidade de interferências e ruídos elétricos. Para isso, os filmes de PEAD/PANI foram conectados ao potenciostato com o auxílio de garras jacarés, como mostrado na Figura 3.11.

**Figura 3.11:** Espectroscopia de impedância: (a) amostra conectada ao equipamento por meio de garras jacarés e (b) equipamento utilizado.



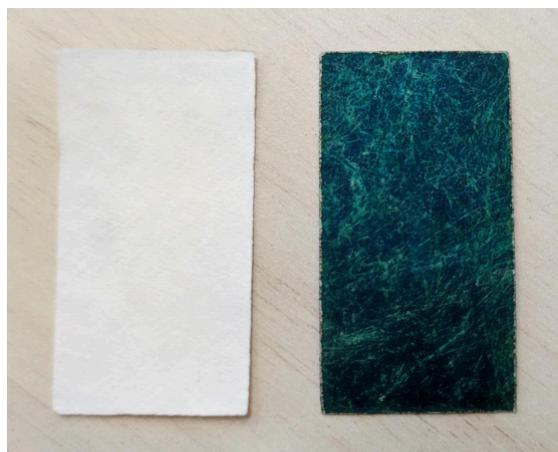
## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção, são expostos e debatidos os resultados provenientes das análises experimentais destinadas à caracterização dos substratos de PEAD, dos filmes de PEAD/PANI fabricados e dos filmes de PEAD/PANI submetidos aos ensaios. O enfoque central está na avaliação das propriedades físicas e elétricas dos filmes para verificação de sua estabilidade quando expostos a diferentes meios.

### 4.1 FILMES DE PEAD/PANI

Na Figura 4.1 são mostrados um substrato de PEAD e um filme de PEAD/PANI para melhor visualização de como é a amostra, objeto de estudo deste trabalho.

**Figura 4.1:** Substrato de PEAD e filme de PEAD/PANI.



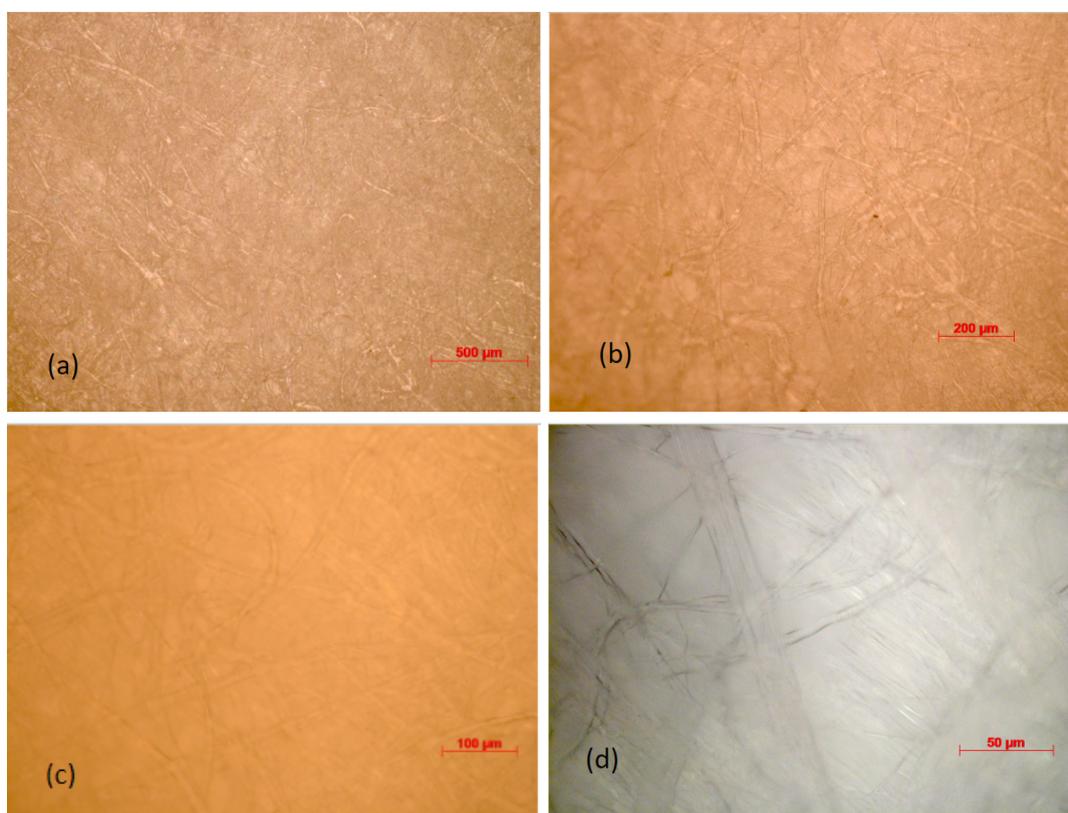
A partir dessa imagem pode-se perceber que, após a síntese *in situ* da PANI no PEAD, o substrato possui um recobrimento de cor verde escura em toda a sua superfície, característica da PANI no estado condutor (sal de esmeraldina). Algumas regiões mais claras e outras mais escuras são observadas ao longo da amostra, provavelmente devido a diferentes níveis de adsorção da PANI ao substrato, ou seja, nas regiões mais escuras houve uma maior adsorção do polímero condutor e nas mais claras, uma menor adsorção. O recobrimento uniforme do substrato com o polímero condutor é de grande

importância, pois regiões com menor adsorção (mais claras) serão menos condutoras, o que pode influenciar diretamente na condutividade da amostra de modo geral. Então, para verificar o recobrimento da PANI ao substrato de PEAD, análises microscópicas foram realizadas e são apresentadas a seguir.

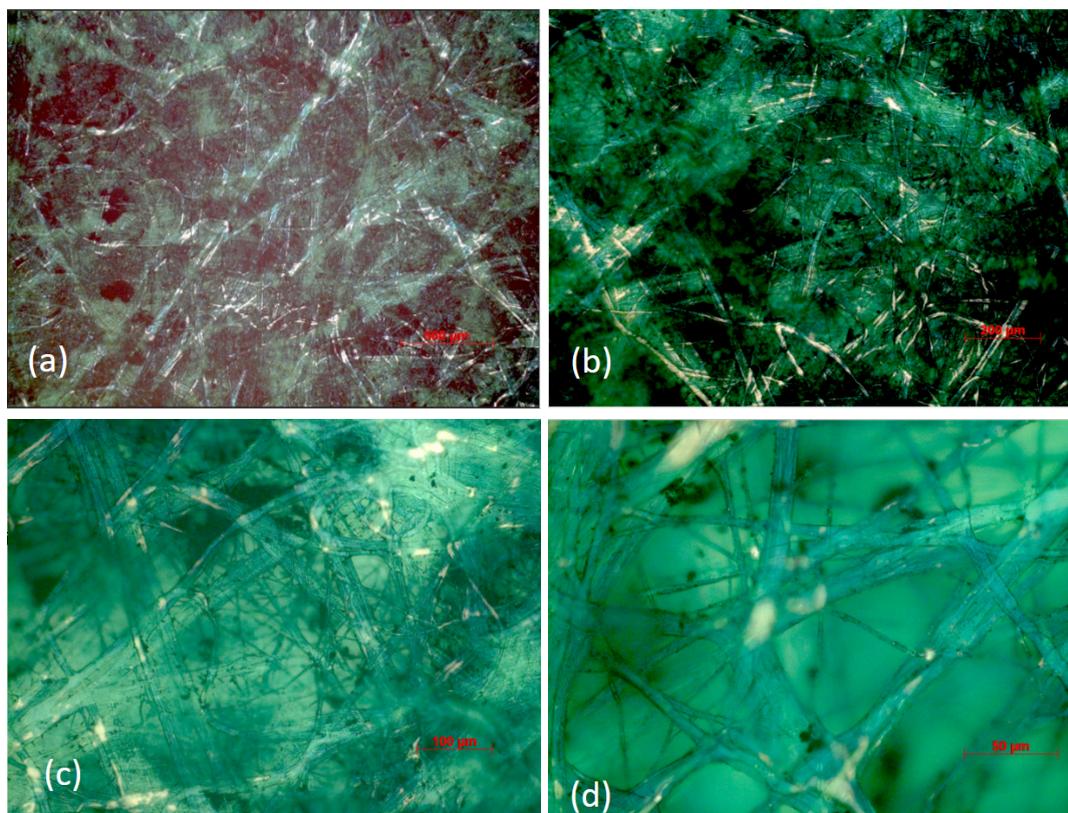
#### 4.1.1 Microscopia óptica

A análise por microscopia óptica foi realizada em substratos de PEAD após o procedimento de limpeza, com o propósito de visualizar a estrutura e organização das fibras micrométricas que constituem o substrato, bem como averiguar a eficiência da limpeza realizada, e também em filmes de PEAD/PANI após serem fabricados, para constatar o grau de adsorção da PANI em sua superfície. As imagens obtidas em diferentes ampliações são mostradas, respectivamente, a seguir nas Figuras 4.2 e 4.3.

**Figura 4.2:** Imagens de microscopia óptica do substrato de PEAD (após o processo de limpeza) obtidas com aumento de (a) 5x, (b) 10x, (c) 20x e (d) 50x.



**Figura 4.3:** Imagens de microscopia óptica de filmes de PEAD/PANI obtidas com aumento de (a) 5x, (b) 10x, (c) 20x e (d) 50x.



A análise das imagens microscópicas, ilustradas na Figura 4.2, revela que as fibras de PEAD exibem uma distribuição aleatória ao longo do substrato, não demonstrando uma orientação específica. Adicionalmente, nota-se uma diversidade nos diâmetros das fibras, podendo variar de acordo com as informações do fabricante, que indica uma amplitude de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ . Portanto, é plausível inferir que fibras com diâmetros mais substanciais podem, na realidade, constituir um agrupamento de fibras mais finas. Não foram identificadas impurezas externas nestas imagens, sugerindo, portanto, que a etapa de limpeza dos substratos foi realizada de maneira eficaz.

Já na Figura 4.3, é possível observar as fibras do substrato com coloração verde. Essa característica aponta que as fibras da superfície do substrato foram recobertas individualmente com a PANI e que ela está realmente no estado de oxidação sal de esmeraldina. As regiões com grânulos bem escuros indicam acúmulo de grandes quantidades de PANI em forma de pó. Nota-se também que o substrato permaneceu inalterado em sua estrutura física, indicando que não houve mudanças fundamentais na composição das fibras durante a síntese química da PANI.

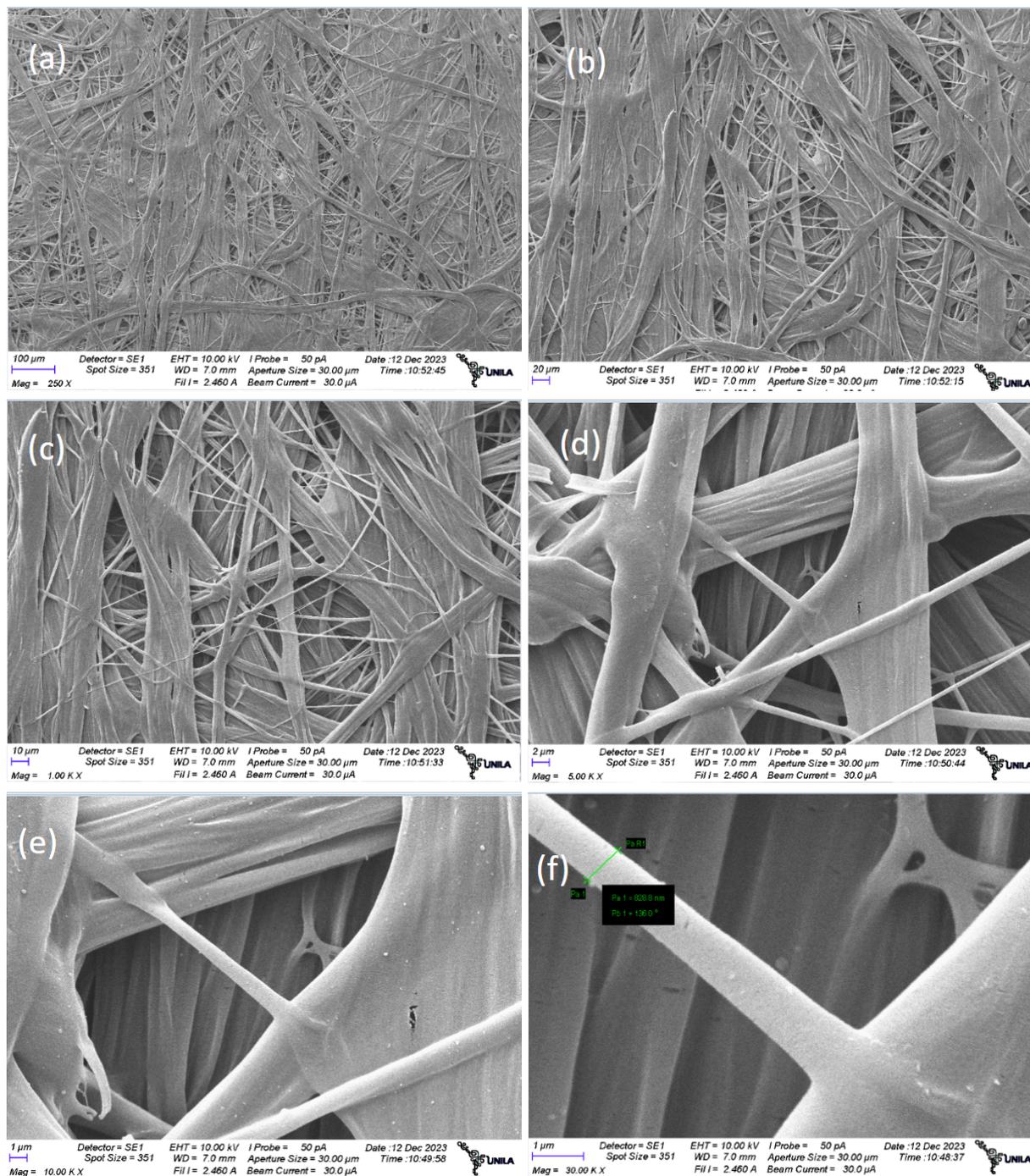
Em suma, com estas imagens fica nítido que nas amostras há um revestimento que pigmenta as fibras superficiais do substrato e preenche os espaços entre elas, sugerindo que a PANI é adsorvida ao substrato de PEAD por completo, sem gerar alterações em sua estrutura física.

#### 4.1.2 MEV

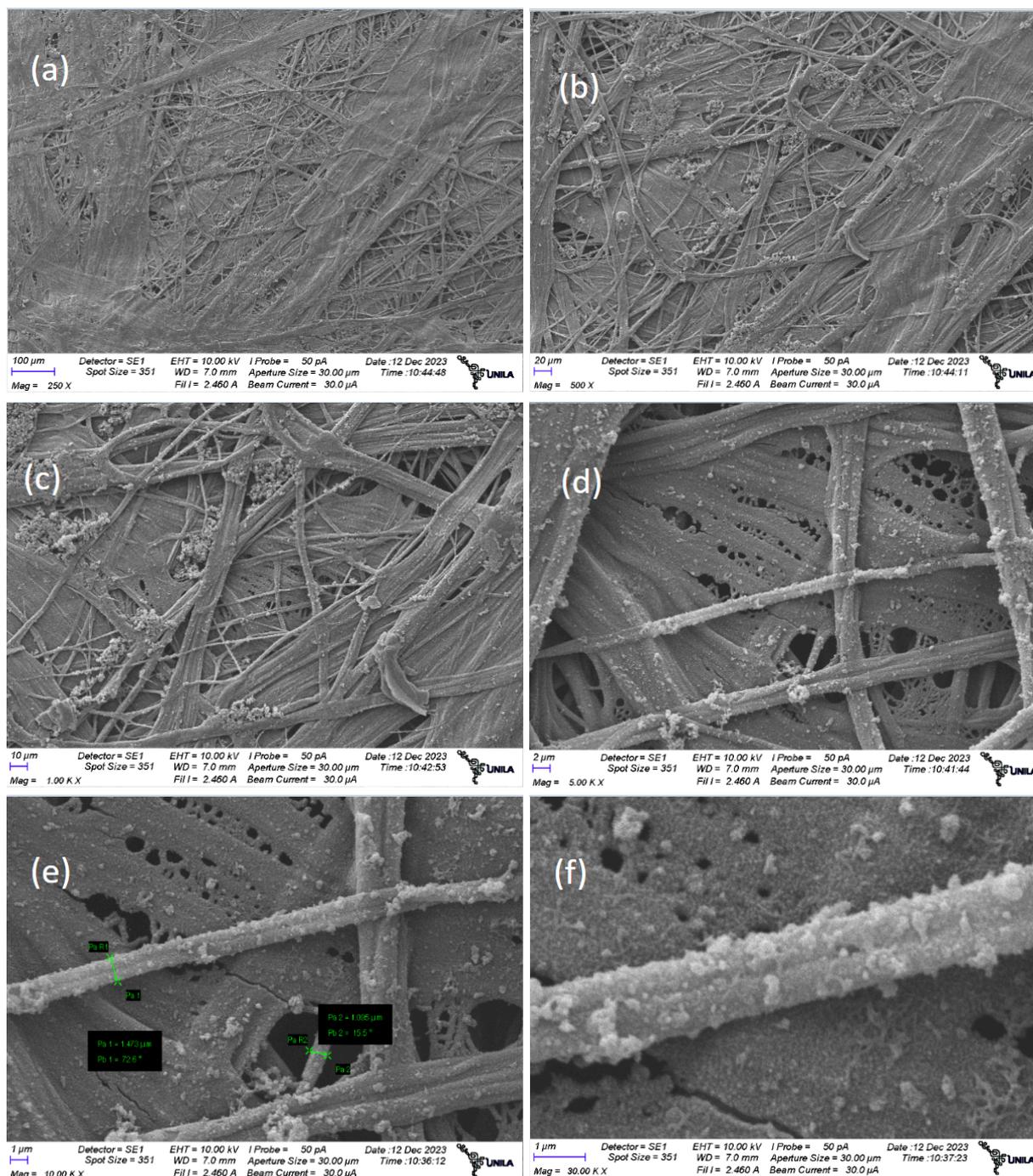
O substrato de PEAD e o filme de PEAD/PANI também foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o intuito de avaliar as características microestruturais das fibras do substrato e investigar de maneira mais detalhada a adsorção da PANI ao PEAD. As imagens obtidas em diferentes ampliações são mostradas, respectivamente, nas Figuras 4.4 e 4.5.

As imagens mostradas nestas figuras evidenciam diferenças notáveis no substrato de PEAD antes e após a deposição da PANI. Na Figura 4.4, é possível observar fibras de PEAD sem a presença de qualquer outro material, pois as fibras estão com a superfície uniforme e há grandes espaçamentos entre elas. Por outro lado, na Figura 4.5, nota-se a presença da PANI revestindo as fibras, preenchendo os espaçamentos entre elas e também na forma de grânulos ou aglomerados por toda a superfície do substrato.

**Figura 4.4:** Imagens obtidas por MEV do substrato de PEAD, após o processo de limpeza, com ampliação de (a) 250x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 30000x.



**Figura 4.5:** Imagens obtidas por MEV dos filmes de PEAD/PANI com ampliação de (a) 250X, (b) 500X, (c) 1000X, (d) 5000X, (e) 10000X e (f) 30000X.



#### 4.1.3 Espectroscopia de impedância

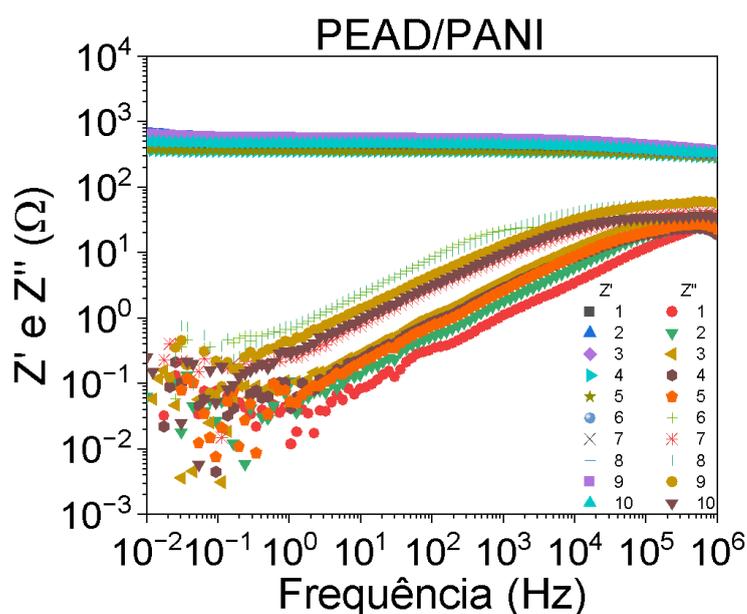
Uma maior adsorção do polímero condutor ao substrato pode desempenhar um papel significativo no aumento da condutividade elétrica dos filmes fabricados. Nesse

contexto, a caracterização elétrica dos filmes é uma forma de consolidar as considerações realizadas a partir das imagens microscópicas. Sendo assim, os filmes de PEAD/PANI fabricados foram caracterizados eletricamente por meio da técnica de espectroscopia de impedância, ou seja, as medidas foram conduzidas em regime de corrente alternada (AC).

Para essa caracterização foi utilizado um conjunto de 10 amostras dos filmes de PEAD/PANI para identificar qual a impedância das amostras fabricadas, como também se amostras do mesmo lote possuem as mesmas propriedades elétricas. Os resultados das medidas de impedância são representados de maneira gráfica a partir das curvas correspondentes às componentes real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) da impedância complexa em resposta à frequência de oscilação ( $f$ ) do campo elétrico aplicado. No gráfico, em geral, para a frequência tendendo a zero ( $f \rightarrow 0$ ), ou seja, em baixíssima frequência, a impedância apresenta contribuição puramente resistiva (possui apenas  $Z'$ ) e, portanto, seu valor pode ser associado à resistência dc ( $R$ ) do material, sendo esta impedância então denominada de impedância dc, ou seja,  $Z'(f \rightarrow 0) = Z_{dc}$  (GOLIN, 2019).

As curvas de  $Z'$  e  $Z''$  obtidas para as 10 amostras de PEAD/PANI analisadas são mostradas na Figura 4.6.

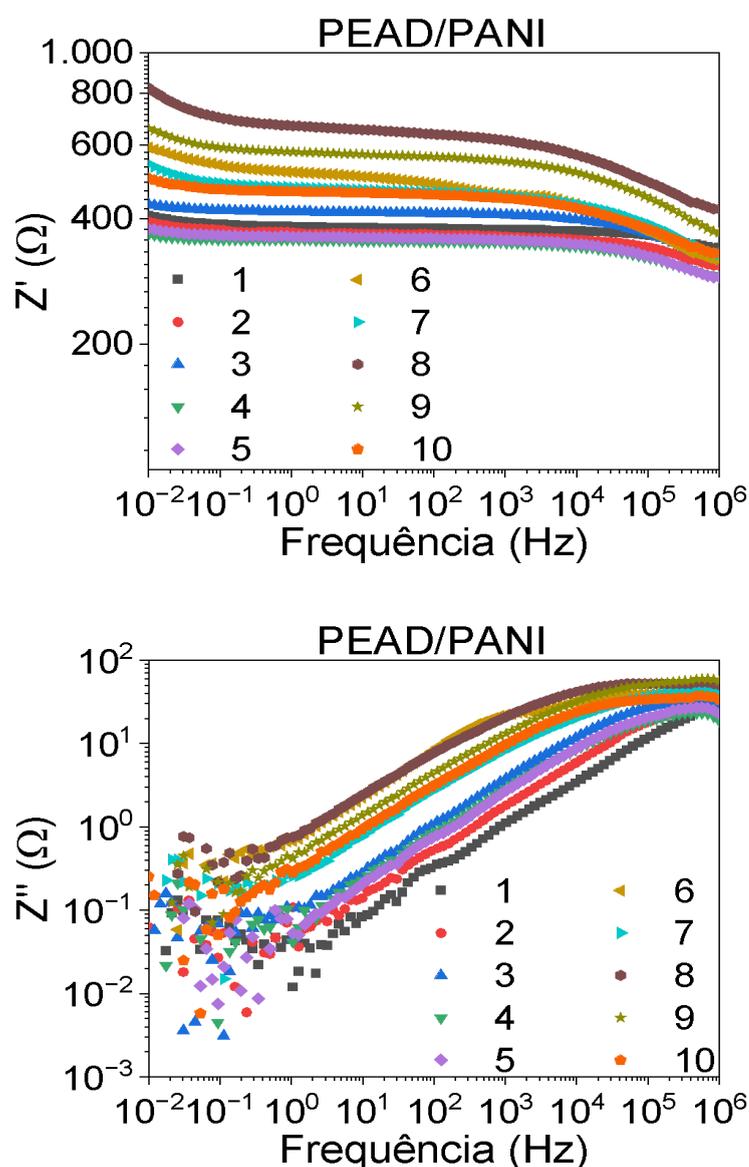
**Figura 4.6:** Gráfico da impedância real  $Z'$  e imaginária  $Z''$  em relação à frequência  $f$  dos filmes de PEAD/PANI.



As curvas da impedância real indicam que os filmes fabricados exibem uma impedância elétrica consideravelmente baixa, com  $Z_{dc} < 10^3 \Omega$ . Este resultado mostra que a PANI adsorvida fez com que o sistema polimérico se tornasse um bom condutor elétrico, já que a condutividade é inversamente proporcional à resistência elétrica.

Para facilitar a distinção entre os gráficos de cada amostra, as curvas de  $Z'$  e  $Z''$  foram plotadas separadamente e as escalas dos gráficos foram ampliadas, como mostrado na Figura 4.7.

**Figura 4.7:** Gráficos da (a) impedância real  $Z'$  e (b) impedância imaginária  $Z''$  vs frequência  $f$  dos filmes de PEAD/PANI.



Dessa forma, ao comparar as impedâncias das amostras nota-se que seus valores variam mesmo que elas sejam do mesmo lote. Entretanto, essa variação observada é considerada pequena ou até irrelevante, já que a  $Z'$  dos 10 filmes (em 0,01 Hz - contribuição resistiva) se encontra na faixa compreendida entre 361,27 e 806,82  $\Omega$ , como mostrado na Figura 4.7(a), e a  $Z''$  (em 10<sup>6</sup> Hz - contribuição capacitiva) se encontra entre 18,83 e 56,69  $\Omega$ , como mostrado na Figura 4.7(b).

Essas pequenas variações nos valores da impedância real e imaginária dos filmes podem ser atribuídas ao grau de adsorção da PANI aos substratos de PEAD, pois durante o processo de polimerização *in situ*, às vezes alguns substratos se fixam nas paredes do béquer ou até mesmo em outros substratos, o que pode diminuir a polimerização da PANI em suas superfícies. Porém, apesar destas variações de impedância, os valores apresentados indicam uma notável capacidade de condutividade elétrica para todas as amostras analisadas.

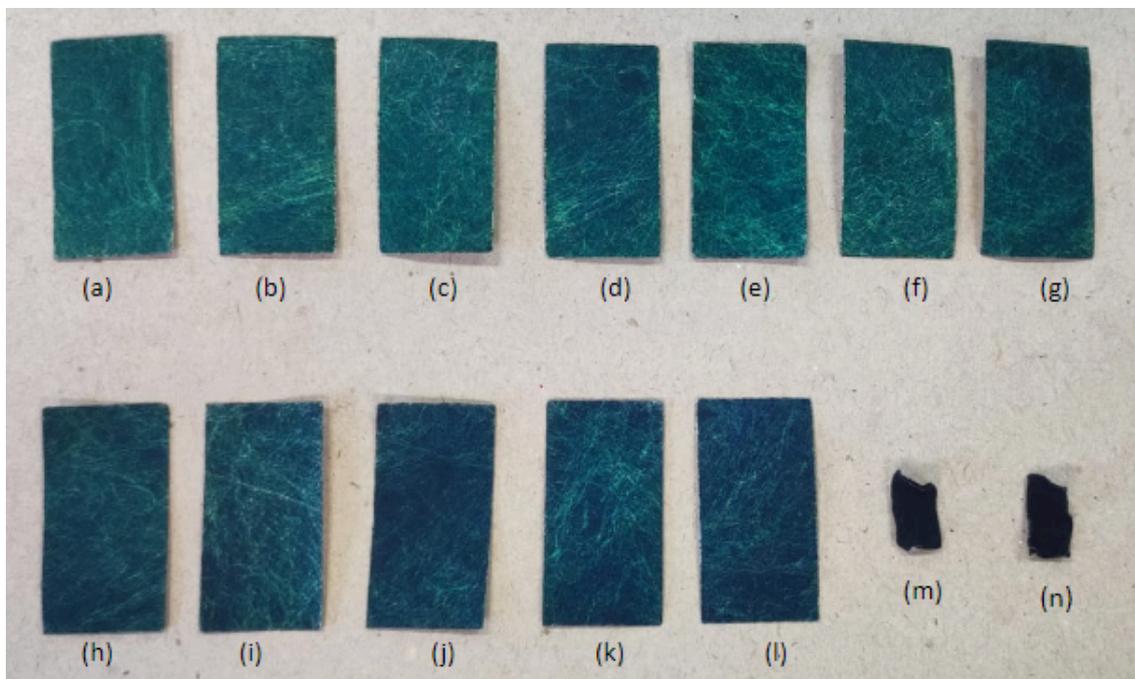
## 4.2 ENSAIO TÉRMICO

Na Figura 4.8 é exibida a fotografia dos filmes de PEAD/PANI sem tratamento térmico (STT) e submetidos a temperaturas de 30 a 100°C em uma estufa com atmosfera ambiente.

Após uma análise visual dos substratos ao final dos tratamentos térmicos e comparação com o filme STT, foi constatado que a maioria dos filmes de PEAD/PANI não apresentou modificações em sua estrutura física, como forma, cor e flexibilidade, em função dos tratamentos empregados. Entretanto, os substratos expostos a temperaturas superiores a 90°C apresentaram uma alteração na coloração, adquirindo um tom azulado característico da PANI base esmeraldina, que é isolante.

Dentre essas amostras, as amostras tratadas a 97 e 100°C também apresentaram encolhimento, ou seja, redução de sua área inicial, além de assumirem uma estrutura sem flexibilidade e bem densa, comparável à estrutura de um polímero termofixo.

**Figura 4.8:** Filmes de PEAD/PANI expostos por 24h a diferentes temperaturas, sendo: (a) STT, (b) 30, (c) 35, (d) 40, (e) 45, (f) 50, (g) 60, (h) 70, (i) 80, (j) 90, (k) 93, (l) 95, (m) 97 e (n) 100°C.

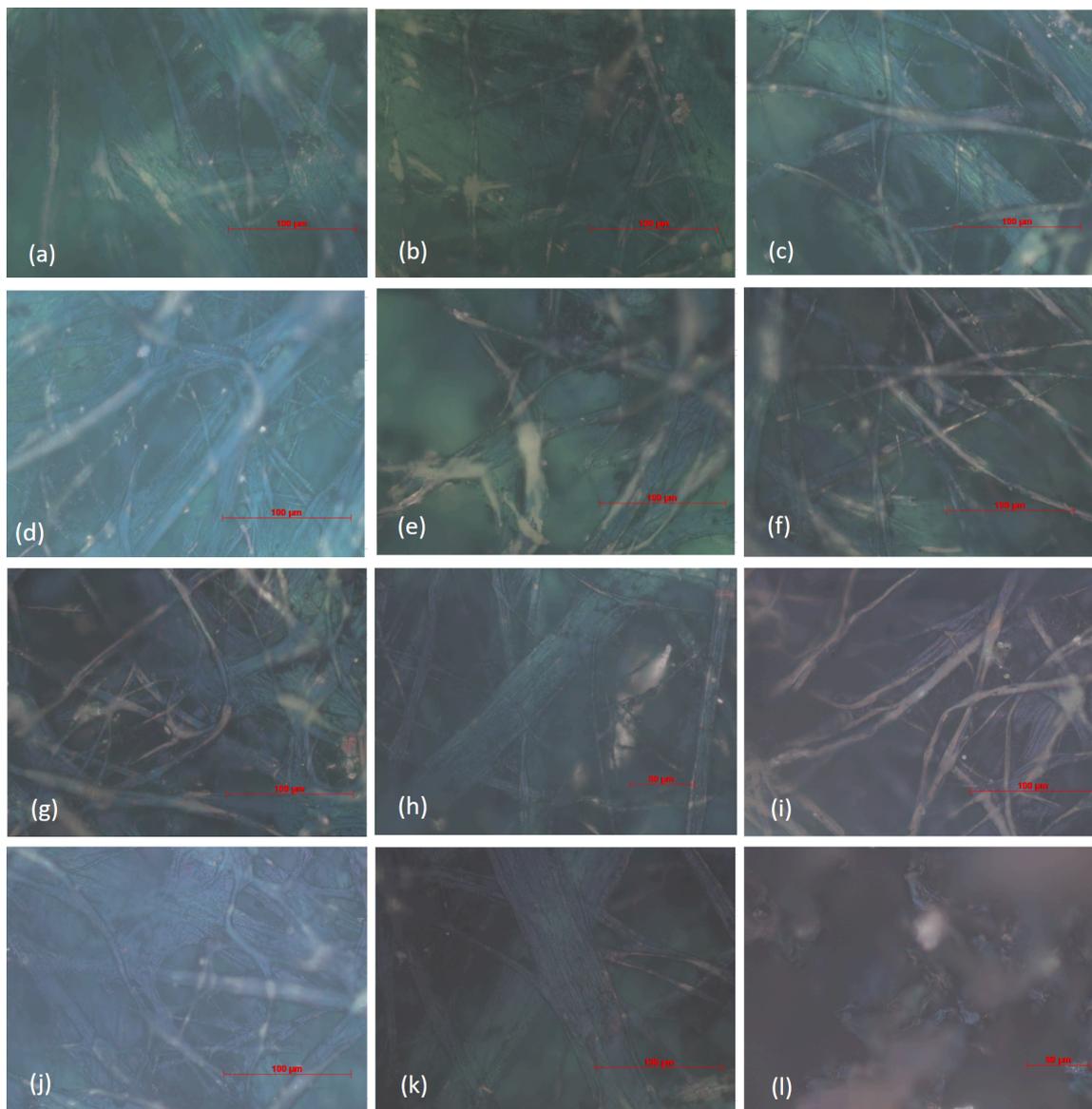


Com isso, visualmente é possível afirmar que os filmes de PEAD/PANI apresentaram estabilidade física em temperaturas abaixo de 90°C. Este comportamento sugere uma resistência notável do PEAD/PANI à temperatura em comparação a outros polímeros orgânicos.

#### 4.2.1 Microscopia óptica

Para comprovar a afirmação apresentada na seção anterior, foram realizadas microscopias ópticas dos mesmos filmes de PEAD/PANI expostos aos tratamentos térmicos. Esta análise teve como propósito visualizar e compreender a influência dos tratamentos térmicos nas características físicas dos filmes. As imagens microscópicas obtidas estão apresentadas na Figura 4.9.

**Figura 4.9:** Imagens de microscopia óptica com aumento de 50x dos filmes de PEAD/PANI expostos por 24h a diferentes temperaturas, sendo: (a) 30, (b) 35, (c) 40, (d) 45, (e) 50, (f) 60, (g) 70, (h) 80, (i) 90, (j) 93, (k) 95 e (l) 100°C.



Ao analisar as imagens, torna-se evidente que a temperatura exerceu uma influência significativa na coloração da polianilina. Ao utilizar a microscopia, foi possível constatar que nos filmes submetidos às temperaturas de 30 a 45°C não houve variação perceptível na coloração verde. No entanto, ao examinar o filme submetido a 50°C, notou-se a presença de áreas com coloração azulada. Isso sugere que, nessas regiões azuladas, a PANI teve seu estado de oxidação alterado, transformando-se de sal de esmeraldina para base esmeraldina. Essa transformação indica alterações na estrutura química do material, refletindo em mudanças na sua coloração e condutividade elétrica. Este fenômeno

ressalta a sensibilidade da polianilina a determinadas condições térmicas, podendo resultar em transformações substanciais em suas propriedades iniciais.

Com base nesse resultado, pode-se inferir que os filmes de PEAD/PANI apresentam uma tolerância térmica limitada, suportando, no máximo, temperaturas próximas de 45°C. A mudança na coloração está intrinsecamente ligada à deterioração das características elétricas do material, indicando um ponto crítico em termos de temperatura para a estabilidade dessas propriedades. Essa observação reforça a importância de compreender e controlar as condições térmicas durante o manuseio e aplicação dos filmes de PEAD/PANI, a fim de preservar suas propriedades elétricas desejadas.

A análise microscópica do filme exposto a 97°C não foi bem-sucedida, pois a amostra ficou excessivamente densa e curva, o que impossibilitou a obtenção de imagens com qualidade satisfatória.

#### 4.2.2 Espectroscopia de impedância

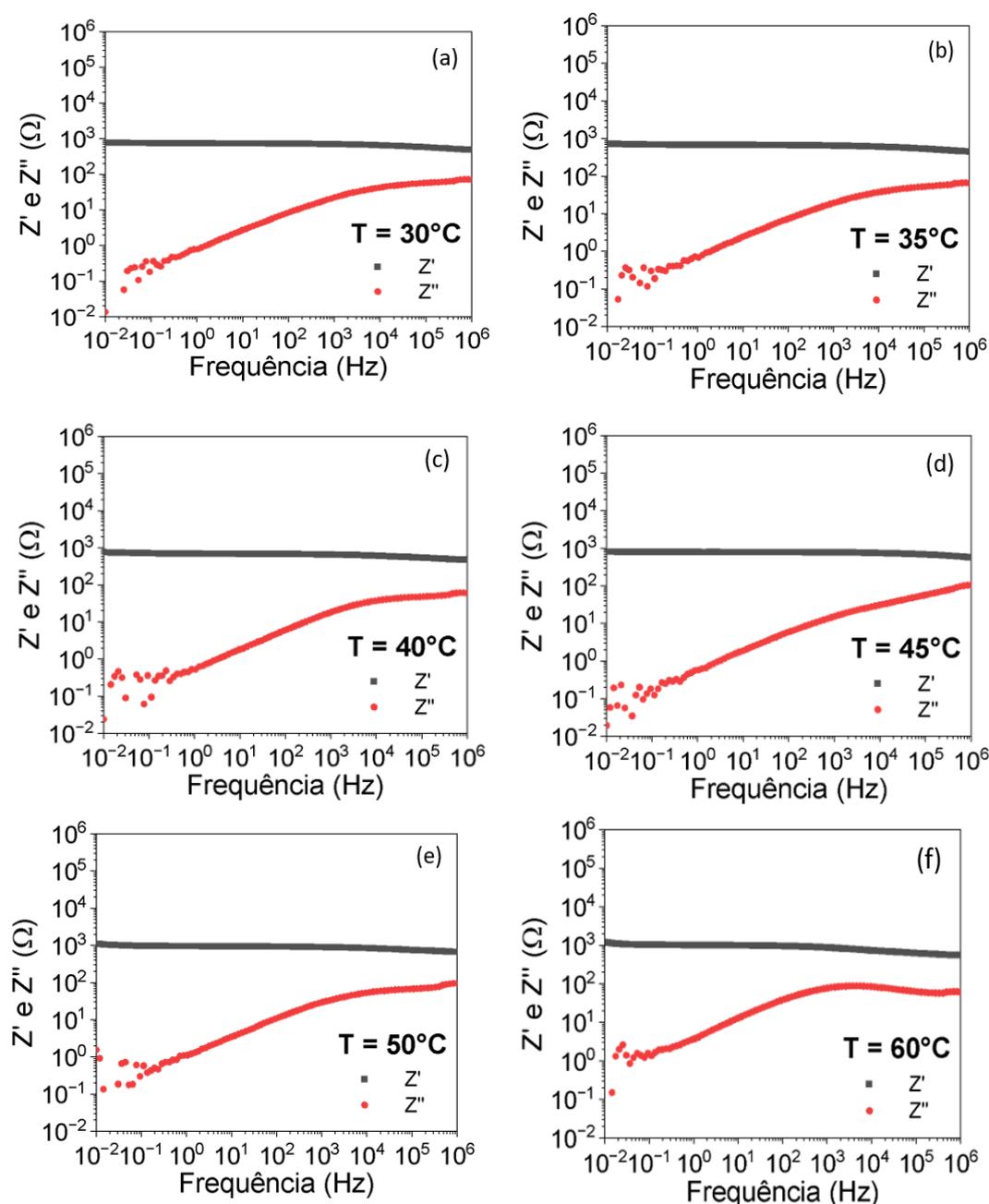
Após as análises visuais e microscópicas dos filmes de PEAD/PANI submetidos a diferentes temperaturas, foi realizada a caracterização elétrica dos filmes por meio de espectroscopia de impedância. O objetivo desta caracterização foi avaliar se houve qualquer variação nas propriedades elétricas dos filmes de PEAD/PANI em resposta aos diferentes tratamentos térmicos. Os gráficos obtidos para cada filme podem ser observados na Figura 4.10 de forma individual.

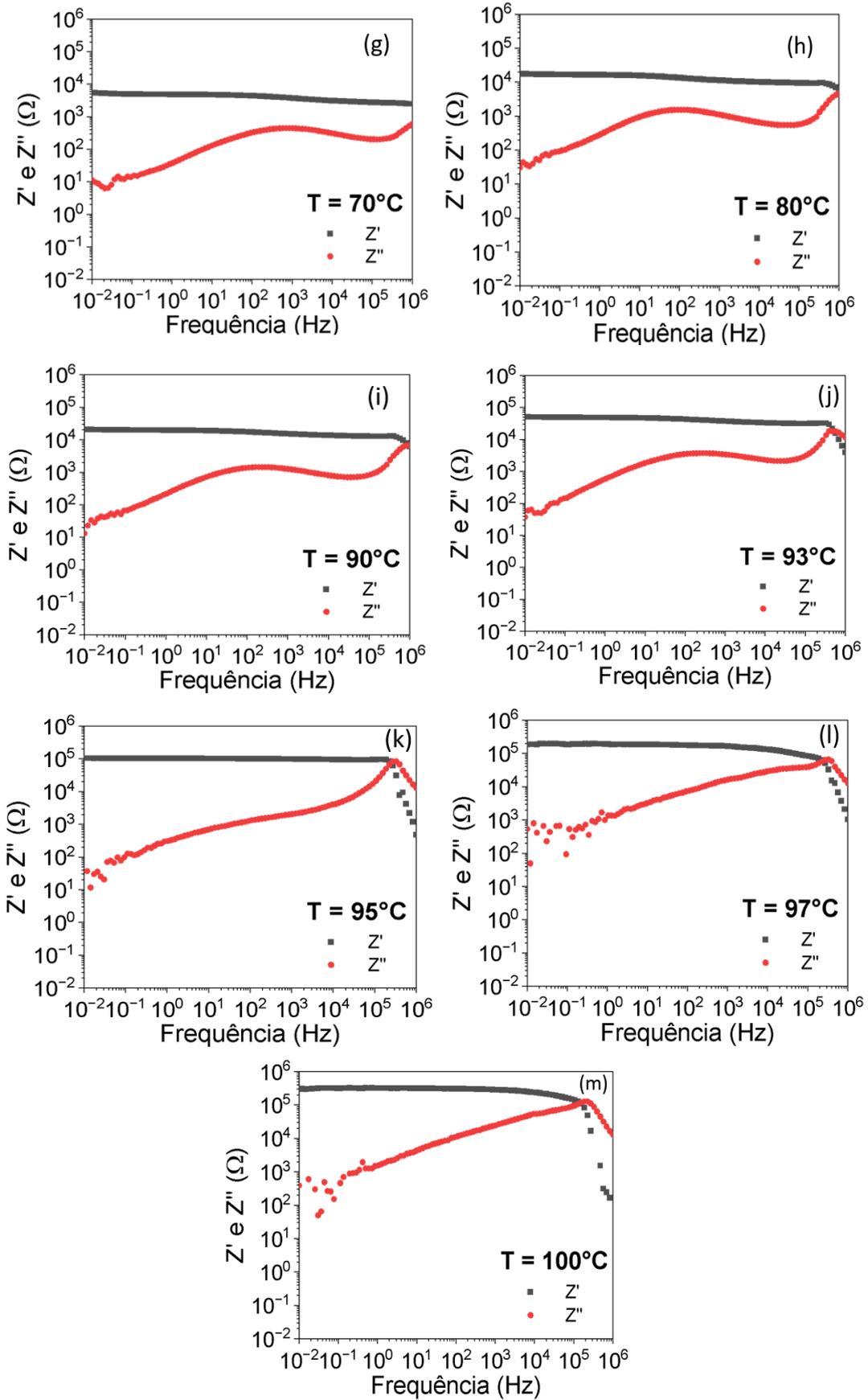
Os resultados mostram que a impedância  $Z_{dc}$  ( $Z'$  em  $f \rightarrow 0$  Hz) se mantém próxima de  $10^3 \Omega$  nos filmes que foram submetidos a temperaturas de até 45°C, mas a partir de 50°C o valor de  $Z_{dc}$  aumenta em função do aumento da temperatura até chegar a valores maiores que  $10^5 \Omega$ .

Nos gráficos dos filmes submetidos a temperaturas de 80 a 100°C, é observado um ponto de intersecção entre as curvas de  $Z'$  e  $Z''$ . Este ponto é denominado de frequência crítica ou frequência de corte  $f_0$ . Normalmente, é nessa frequência crítica que a curva da  $Z''$  atinge seu valor máximo e em seguida decresce com o aumento da frequência, como também faz a curva da  $Z'$ . Entretanto, nos gráficos dos filmes de PEAD/PANI, mostrados anteriormente na Figura 4.6, e nos gráficos dos filmes submetidos a temperaturas de 35 a

70°C, mostrados na Figura 4.10, esta  $f_0$  não é observada. Isso ocorre devido a baixa impedância dos filmes analisados, pois quanto menor a impedância, maior é o valor da  $f_0$  (e vice-versa), fazendo com que, em alguns casos, este ponto esteja em frequências maiores que  $10^6$  Hz, que é o valor máximo de frequência que o potenciostato utilizado realiza as medidas de impedância complexa.

**Figura 4.10:** Gráficos da impedância real  $Z'$  e imaginária  $Z''$  em relação à frequência  $f$  dos filmes de PEAD/PANI expostos por 24h a diferentes temperaturas, sendo: (a) 30, (b) 35, (c) 40, (d) 45, (e) 50, (f) 60, (g) 70, (h) 80, (i) 90, (j) 93, (k) 95, (l) 97 e (m) 100°C.





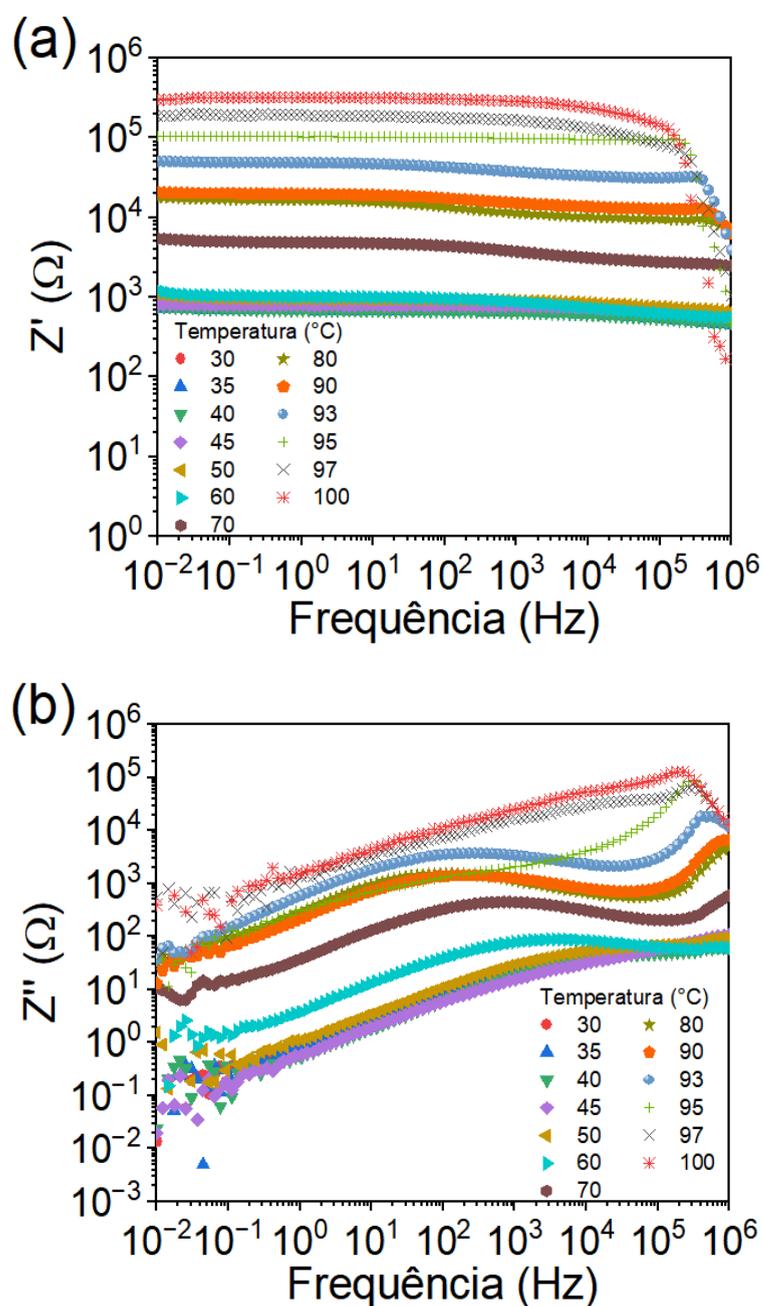
Nesse contexto, avaliando as frequências críticas dos filmes submetidos a temperaturas de 80 a 100°C, temos que  $f_0$  variou de  $10^6$  a 109.175,36 Hz. O que corrobora com a afirmação de que a impedância desses filmes aumentou de acordo com o aumento da temperatura.

Para facilitar a visualização da variação entre os gráficos de cada amostra, as curvas de  $Z'$  e  $Z''$  foram plotadas separadamente e as escalas dos gráficos foram ampliadas, como mostrado na Figura 4.11.

No gráfico de  $Z'$ , nota-se que as amostras submetidas a temperaturas de 30, 35, 40, 45, 50 e 60°C apresentaram valores de  $Z_{dc}$  muito próximos, sendo eles 769,31, 725,67, 776,62, 815,74, 1106,13 e 1216,79  $\Omega$ , respectivamente. Parte destes valores coincide com a impedância dos filmes de PEAD/PANI sem tratamento térmico, os quais apresentaram  $Z_{dc}$  entre 361,27 e 806,82  $\Omega$  (Figura 4.7(a)). Desse modo, pode ser considerado que estes filmes mantiveram a impedância inicial, ou seja, as amostras são estáveis quando submetidas a essas temperaturas.

Entretanto, para o filme submetido à temperatura de 70°C, observa-se um aumento considerável nas impedâncias  $Z'$  e  $Z''$ , indicando uma alteração relevante em suas propriedades elétricas. Este padrão é ainda mais pronunciado a 100°C, onde a impedância registrou um aumento de mais de duas ordens de grandeza em comparação à amostra submetida a temperatura mais baixa (30°C). Essa elevação sugere uma degradação térmica e uma redução na condutividade elétrica do filme de PEAD/PANI. Esses resultados implicam que a exposição a temperaturas mais elevadas pode comprometer a integridade e as propriedades elétricas do material, sugerindo que o PEAD/PANI deve ser resguardado dessas condições térmicas para evitar alterações prejudiciais em sua composição.

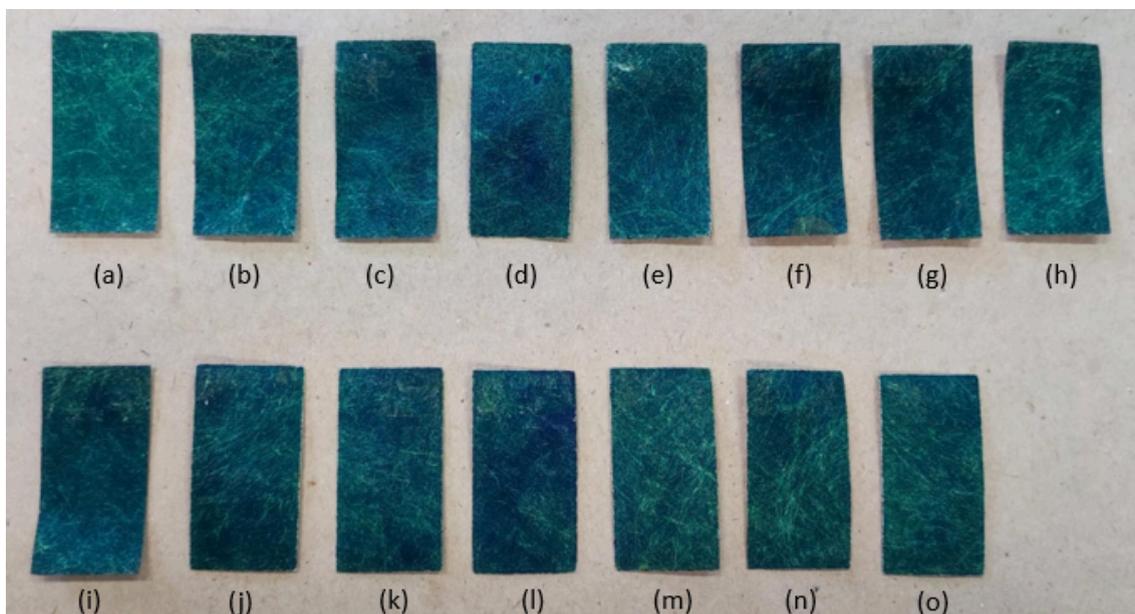
**Figura 4.11:** Gráficos da (a) impedância real  $Z'$  e (b) impedância imaginária  $Z''$  vs frequência  $f$  dos filmes de PEAD/PANI expostos por 24h a diferentes temperaturas.



### 4.3 ENVELHECIMENTO NATURAL

Na Figura 4.12 é exibida a fotografia dos filmes de PEAD/PANI sem qualquer ensaio (0 dias) e submetidos a ao envelhecimento natural no ambiente de Foz do Iguaçu de 1 a 14 dias.

**Figura 4.12:** Filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento natural por: (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5, (g) 6, (h) 7, (i) 8, (j) 9, (k) 10, (l) 11, (m) 12, (n) 13 e (o) 14 dias.



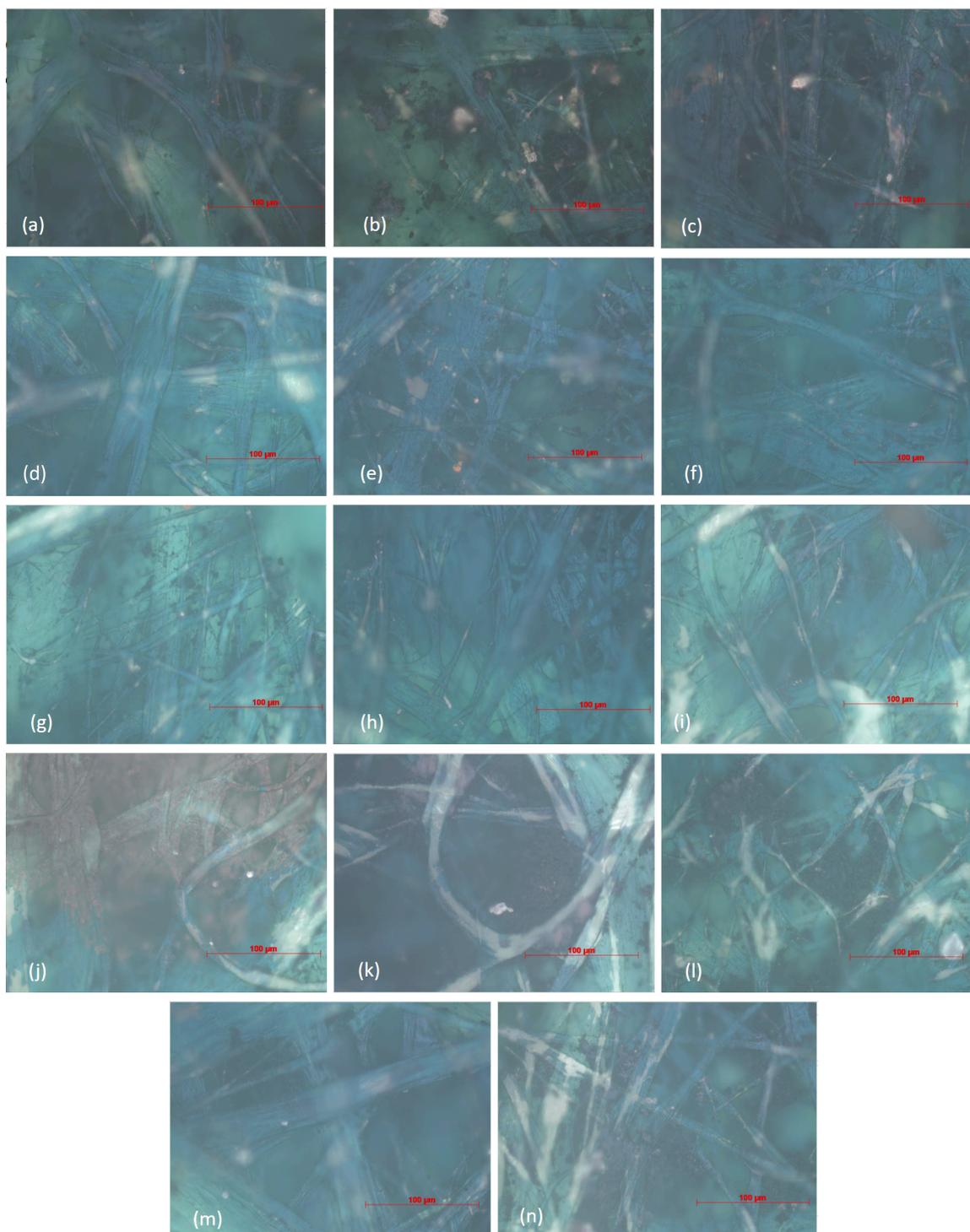
Conforme evidenciado na Figura 4.8, ao analisarmos visualmente os filmes, é possível constatar que nas amostras de 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10 e 11 dias de envelhecimento natural apareceram regiões azuladas, indicando a presença de PANI base esmeraldina (isolante). Nas demais amostras, não foram observadas alterações significativas na coloração, o que sugere que os filmes mantiveram suas propriedades elétricas. Além disso, ao tatear os filmes, nota-se que eles preservam a integridade estrutural presente no filme inicial, como textura e flexibilidade. Essas observações indicam que a estrutura física dos filmes de PEAD/PANI permaneceram estáveis e, por outro lado, as características elétricas podem ter sido alteradas, havendo a diminuição da condutividade das amostras.

#### 4.3.1 Microscopia óptica

A aplicação da microscopia óptica desempenhou um papel crucial ao permitir a observação das mudanças na estrutura física dos filmes de PEAD/PANI durante sua exposição ao ambiente externo. Cada filme foi submetido a condições variáveis de temperatura e umidade, considerando a flutuação climática que incluiu dias com temperaturas elevadas, bem como períodos de chuvas intensas e exposição a fontes

externas. As micrografias obtidas para os 14 filmes submetidos ao envelhecimento natural são apresentadas na Figura 4.13.

**Figura 4.13:** Imagens de microscopia óptica com aumento de 50x dos filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento natural por: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9, (j) 10, (k) 11, (l) 12, (m) 13 e (n) 14 dias.

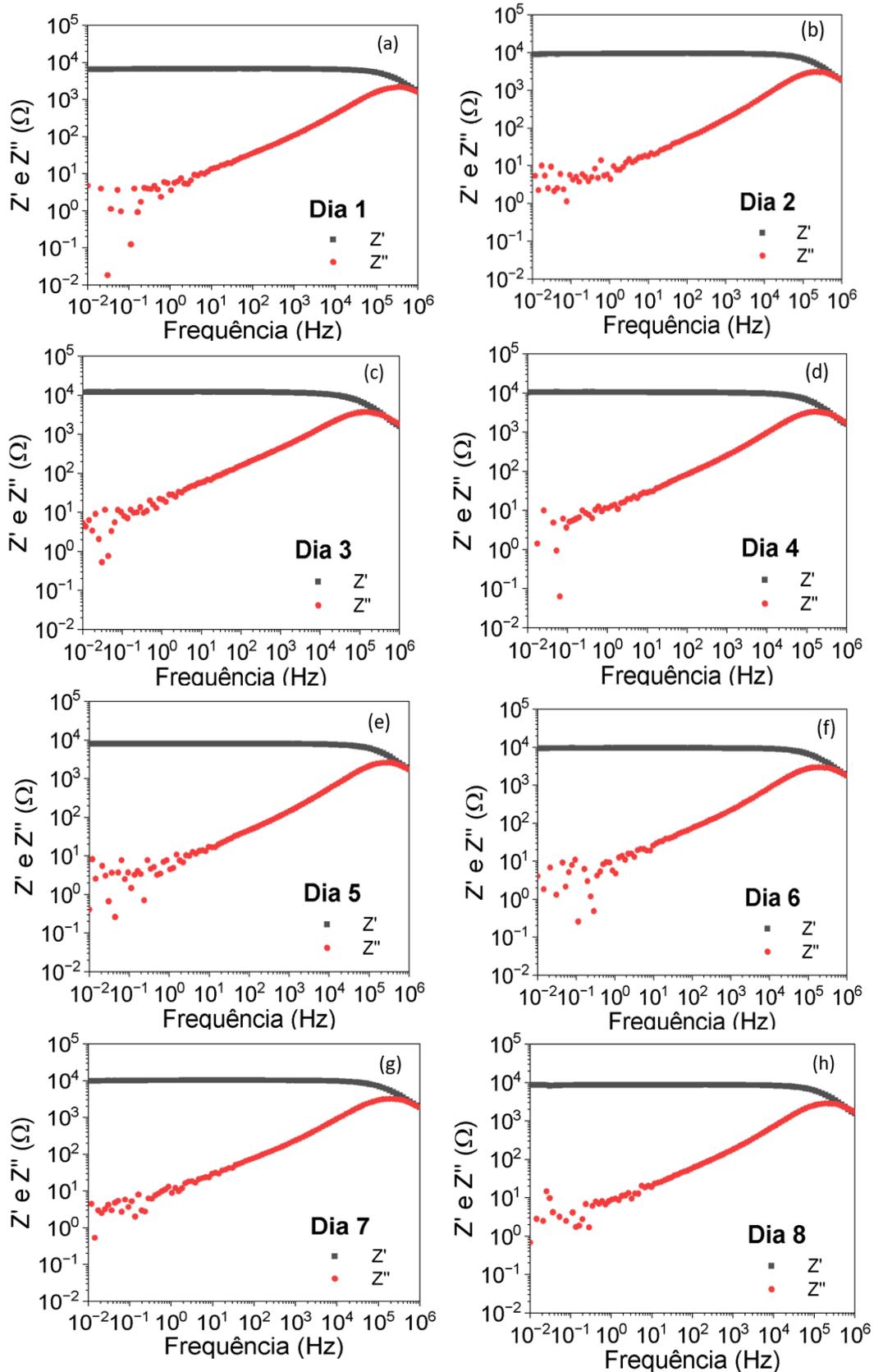


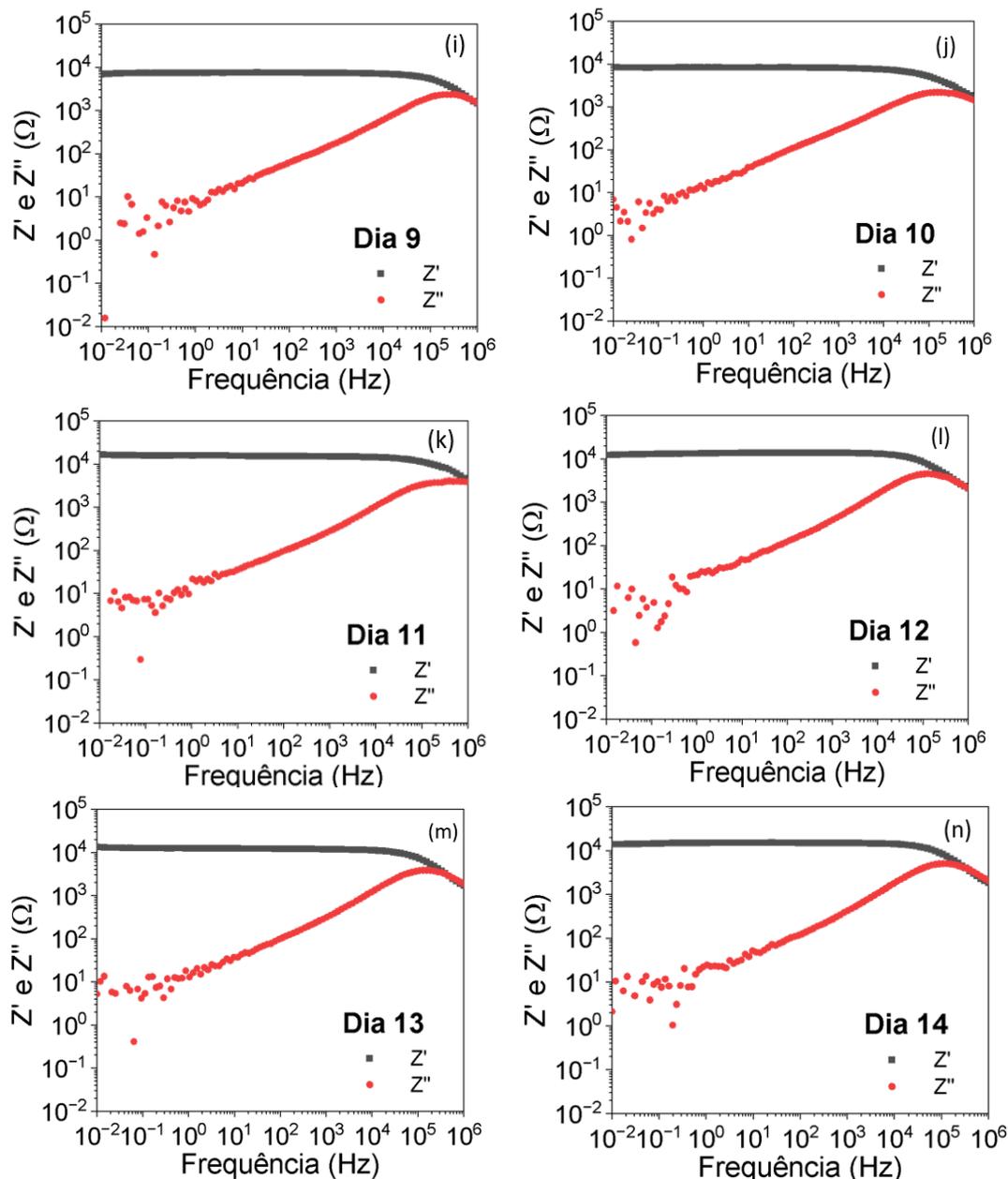
Ao analisar as imagens microscópicas é possível perceber que, após o ensaio de envelhecimento natural, alguns filmes apresentaram áreas com tonalidades prateadas/acobreadas, enquanto outros exibiram mudanças de cor em áreas específicas, passando do verde para o azul. Os filmes sujeitos às intempéries por mais de 8 dias, apresentaram maior quantidade de manchas azuis, tons prateados/acobreados e superfícies brancas. Essas observações destacam a influência do tempo de exposição às condições ambientais na evolução da degradação dos filmes, tanto em relação ao estado de oxidação da PANI quanto pela remoção do recobrimento de PANI nas fibras do substrato de PEAD.

#### 4.3.2 Espectroscopia de impedância

Os gráficos de impedância das amostras após o ensaio de envelhecimento ambiental são mostrados individualmente na Figura 4.14. Estes resultados mostram que a impedância  $Z_{dc}$  ( $f \rightarrow 0$  Hz) de todos os filmes se manteve em torno de  $10^4 \Omega$ , independente dos dias de exposição. Entretanto, ao comparar tais valores com a impedância dos filmes de PEAD/PANI logo após serem fabricados e que obtiveram  $Z_{dc} < 10^3 \Omega$ , como já mostrado na Figura 4.6, os filmes submetidos ao envelhecimento ambiental apresentaram uma aumento de cerca de uma ordem de grandeza na impedancia

**Figura 4.14:** Gráfico da impedância real  $Z'$  e imaginária  $Z''$  em relação à frequência  $f$  dos filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento natural por: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9, (j) 10, (k) 11, (l) 12, (m) 13 e (n) 14 dias.

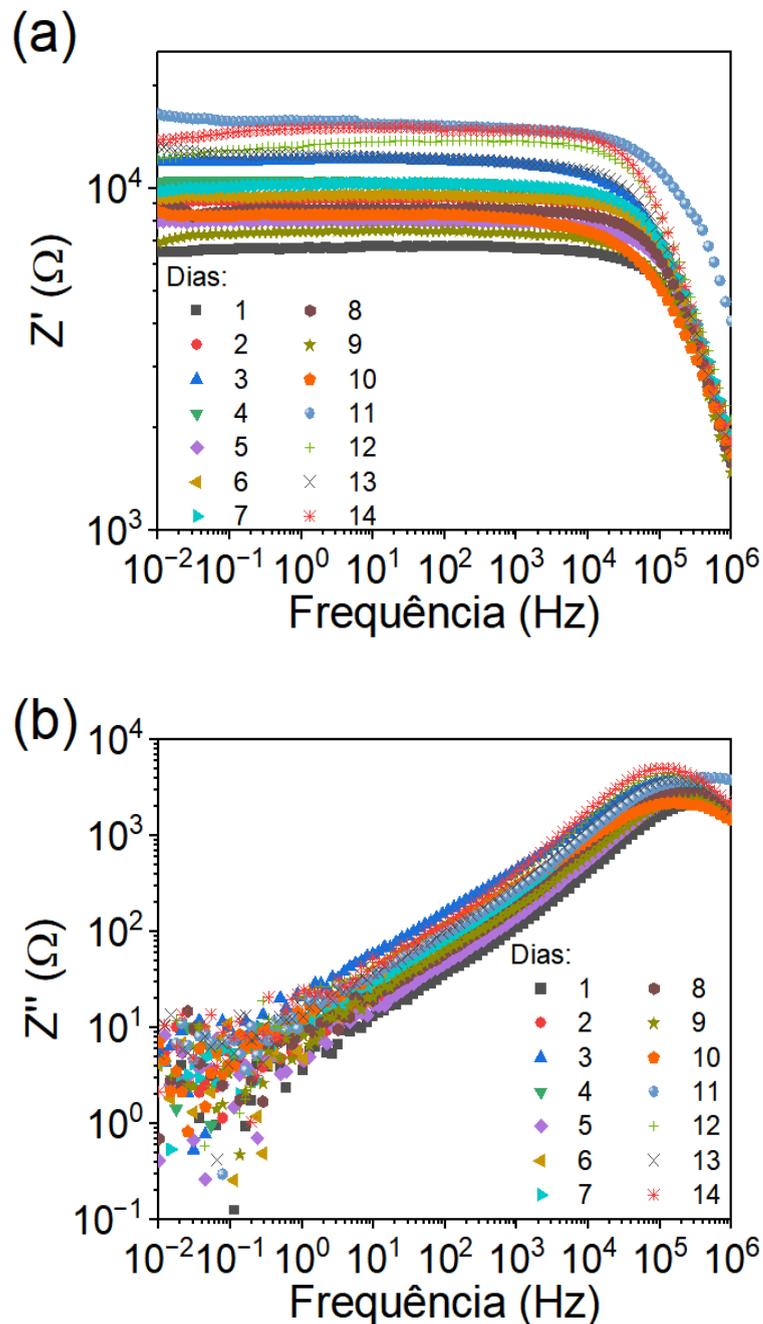




.Para facilitar a visualização da variação entre os gráficos de cada amostra, as curvas de  $Z'$  e  $Z''$  foram plotadas separadamente e as escalas dos gráficos foram ampliadas, como mostrado na Figura 4.15. A partir destes gráficos, é possível realizar observações relevantes acerca das propriedades elétricas das amostras. Inicialmente, é possível observar com clareza as variações na impedância, alguns filmes para mais e outros para menos de  $Z_{dc} = 10^4 \Omega$ . Porém, tal variação ocorre sem qualquer linearidade com o aumento dos dias de exposição ao ambiente, como pode ser observado por meio das curvas das amostras expostas durante 3 e 13 dias, as quais obtiveram curvas de impedância consideravelmente iguais.

Apesar da falta de um padrão claro de degradação das amostras, é evidente que a impedância varia dentro de um intervalo específico. Isso sugere que a degradação do filme de PEAD/PANI quando exposto ao meio ambiente não ocorre de maneira abrupta. Pois, as amostras mantiveram uma boa condutividade elétrica, já que valores de impedância nessa faixa de valor ainda são considerados muito baixos.

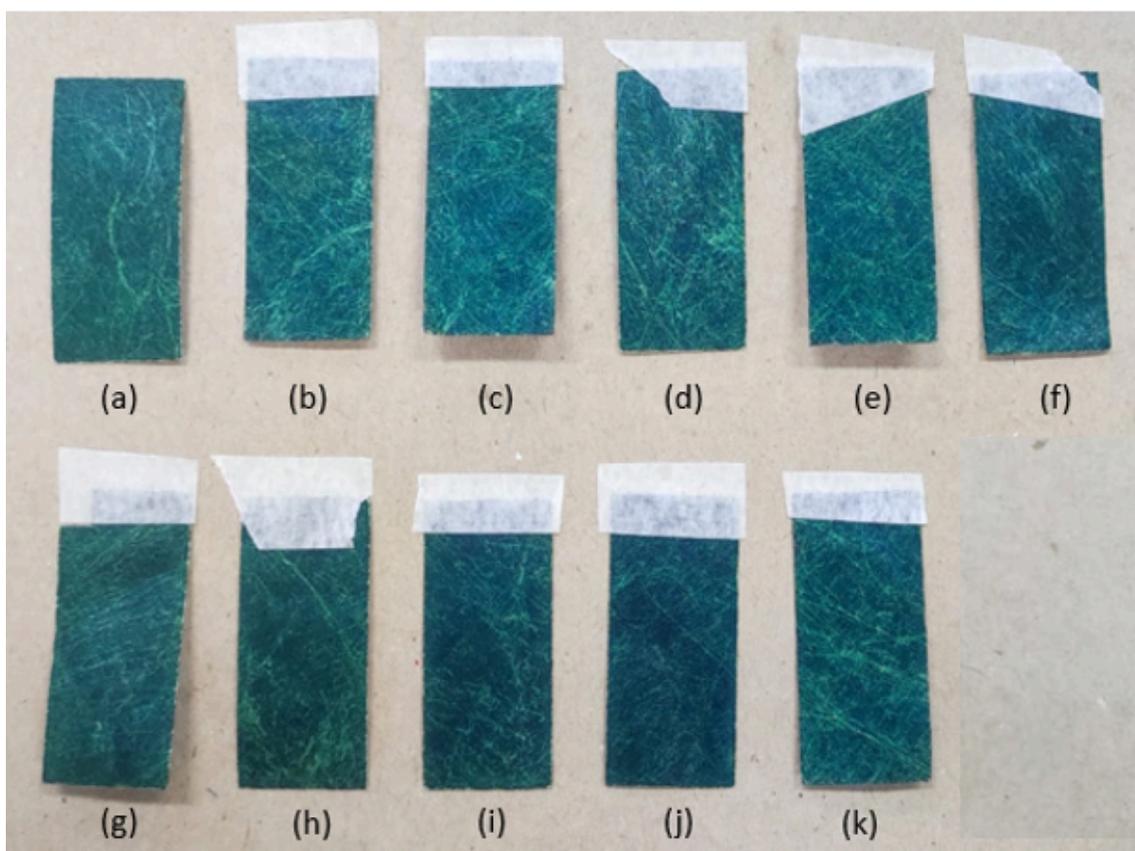
**Figura 4.15:** Gráficos da (a) impedância real  $Z'$  e (b) impedância imaginária  $Z''$  vs frequência  $f$  dos filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento natural por diversos dias.



#### 4.4 ENVELHECIMENTO ACELERADO

Na Figura 4.16 é exibida a fotografia dos filmes de PEAD/PANI sem qualquer ensaio (0 ciclos) e submetidos a ao envelhecimento acelerado de 1 a 10 ciclos.

**Figura 4.16:** Filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento acelerado durante: (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5, (g) 6, (h) 7, (i) 8, (j) 9 e (k) 10 ciclos.

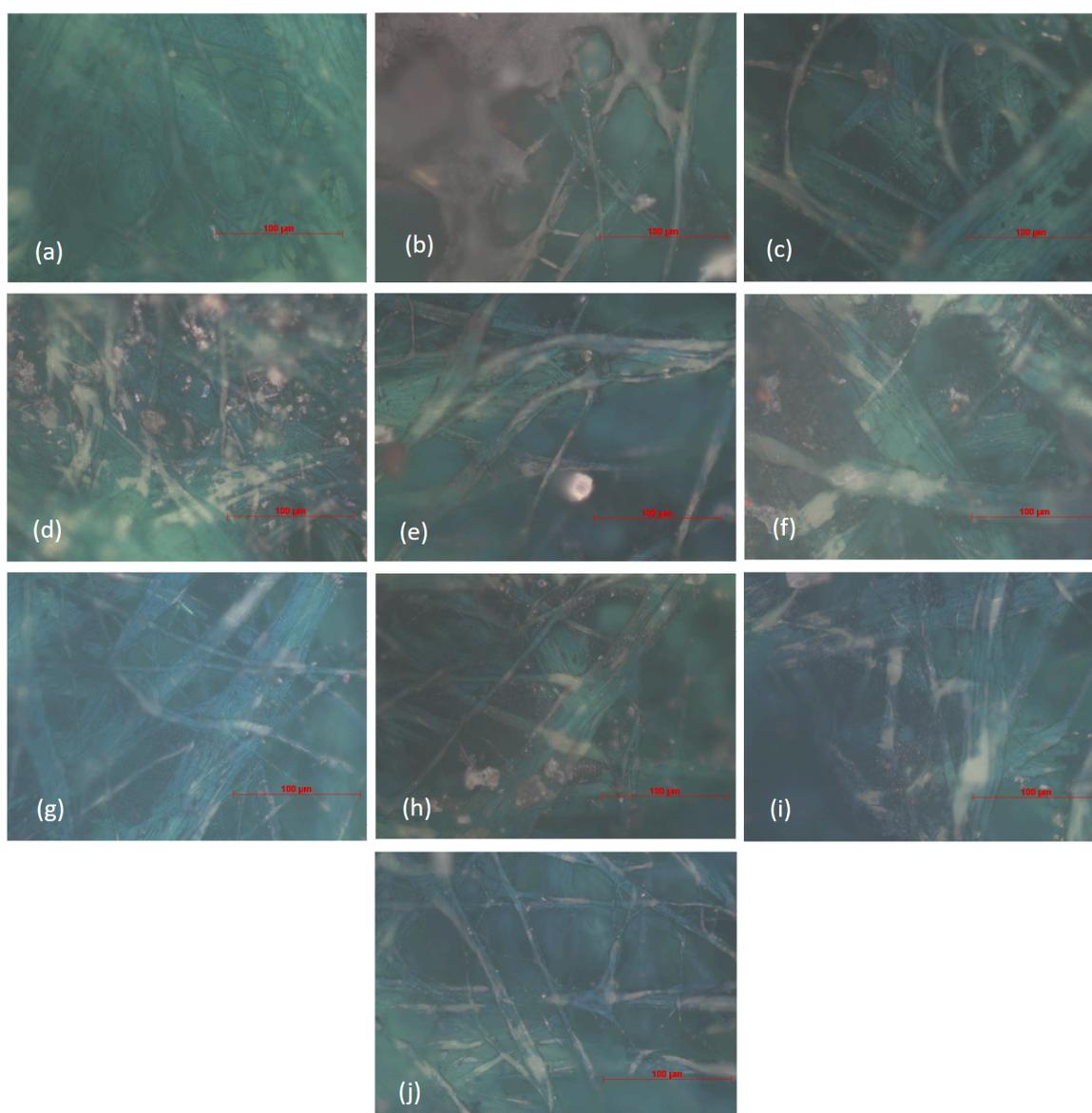


A partir da Figura 4.16, visualmente é possível constatar que não ocorreram alterações relevantes na coloração dos filmes, mas apenas uma mudança na tonalidade do verde em algumas amostras, como nas submetidas à 5, 8 e 9 ciclos. Além disso, ao realizar o contato tátil com os filmes, notou-se que a estrutura física permaneceu similar àquela presente no filme inicial. Essas constatações indicam uma aparente estabilidade nas propriedades elétricas e estruturais dos filmes de PEAD/PANI, apesar da exposição ao ambiente propício para degradações.

#### 4.4.1 Microscopia óptica

As micrografias dos filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento acelerado são apresentadas a seguir, na Figura 4.17.

**Figura 4.17:** Imagens de microscopia óptica com aumento de 50x dos filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento acelerado durante: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 e (j) 10 ciclos.



Como pode ser visualizado, em diversos filmes foi observada a presença de manchas ou grânulos de coloração prateada/acobreada. Tais manchas não são

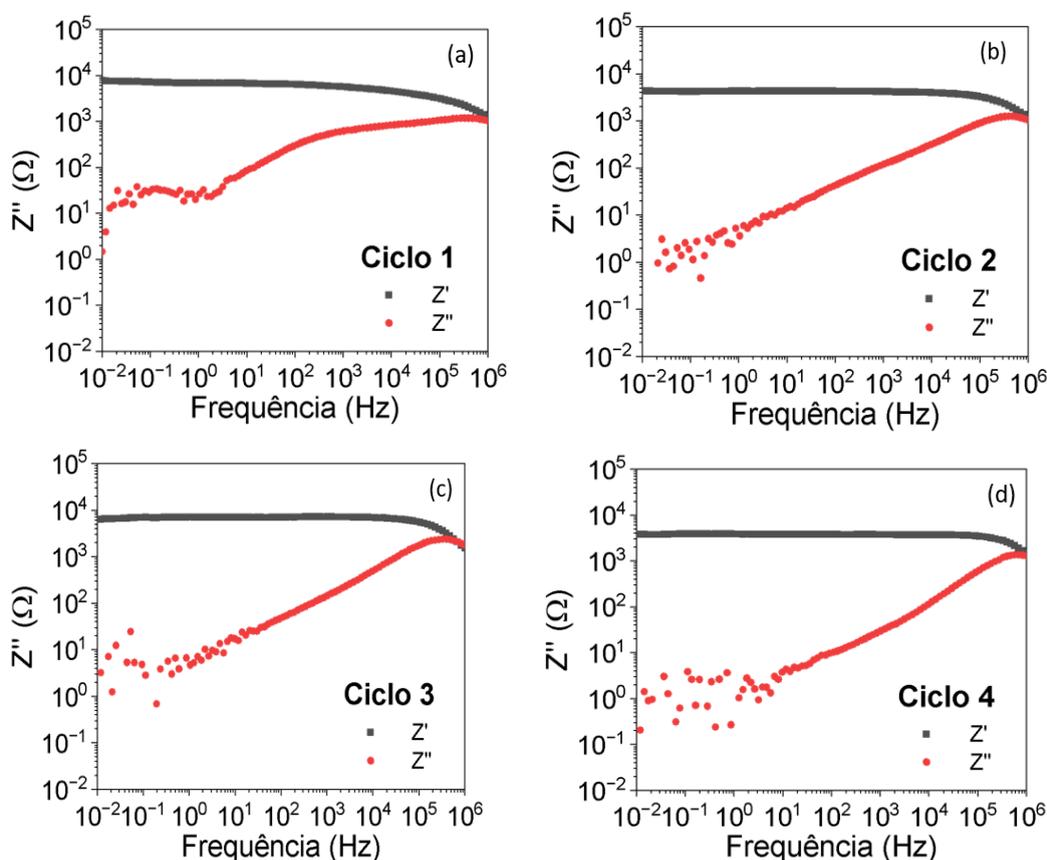
perceptíveis a olho nu e, inclusive, não foram observadas na fotografia mostrada na Figura 4.16. Essas manchas podem ser resultado de algum tipo de degradação específica da PANI, possivelmente iniciada pela radiação UV, umidade e/ou calor.

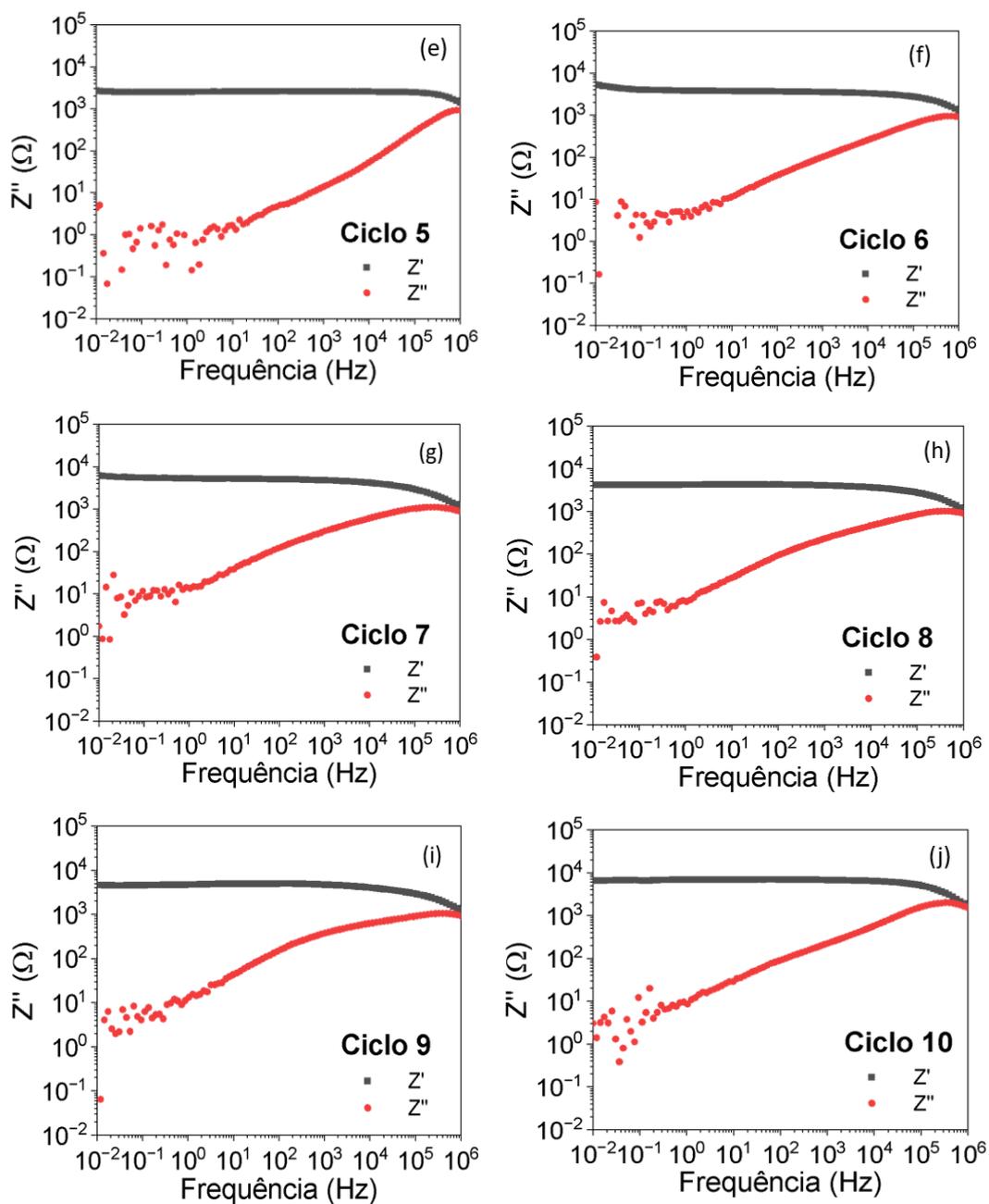
Tons azulados e regiões brancas também são notados em grande parte das amostras. Isso demonstra que o ensaio induziu a transformação da PANI sal de esmeraldina (condutora) para base esmeraldina (isolante) e a remoção da PANI de algumas fibras do substrato, provavelmente devido ao contato com a umidade.

#### 4.4.2 Espectroscopia de impedância

Os gráficos de impedância correspondentes a cada amostra submetida ao envelhecimento acelerado, realizado de 1 a 10 ciclos, são mostrados na Figura 4.18.

**Figura 4.18:** Gráficos da impedância real  $Z'$  e imaginária  $Z''$  em relação à frequência  $f$  dos filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento acelerado durante: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 e (j) 10 ciclos.





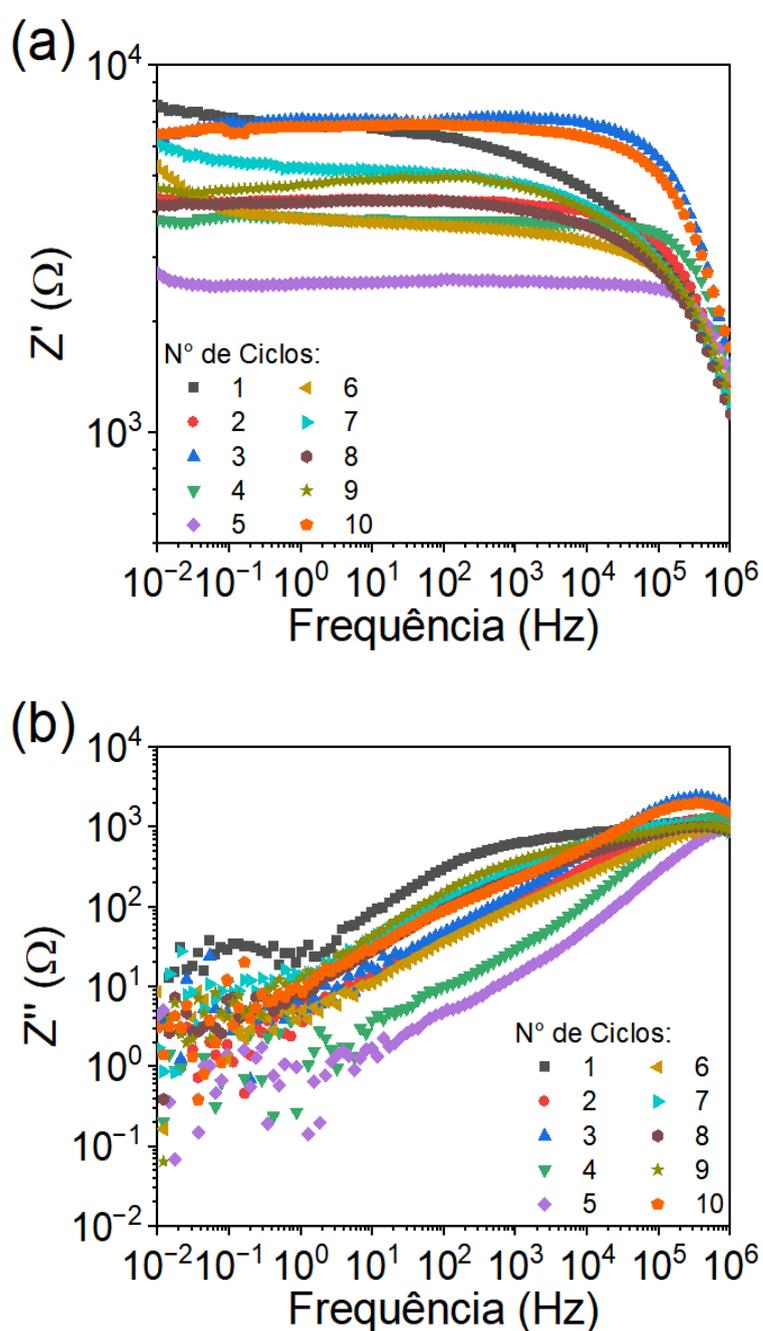
Analisando estes gráficos, é possível identificar que as amostras submetidas de 2 a 10 ciclos de envelhecimento acelerado apresentaram impedâncias menores que a amostra submetida a apenas 1 ciclo, com  $Z_{dc} \sim 10^4 \Omega$ . Isso mostra que o aumento dos ciclos de ensaio não induziu o aumento da impedância das amostras, como esperado.

Ao comparar esses resultados com a impedância dos filmes de PEAD/PANI logo após serem fabricados e que obtiveram  $Z_{dc} < 10^3 \Omega$ , como já mostrado na Figura 4.6, grande parte dos filmes submetidos ao envelhecimento acelerado apresentaram apenas um pequeno aumento na impedancia, isto é, suas propriedades elétricas não foram muito

prejudicadas.

Por fim, para facilitar a visualização da diferença entre os gráficos de cada amostra, as curvas de  $Z'$  e  $Z''$  foram plotadas separadamente e as escalas dos gráficos foram ampliadas, como mostrado na Figura 4.19.

**Figura 4.19:** Gráficos da (a) impedância real  $Z'$  e (b) impedância imaginária  $Z''$  vs frequência  $f$  dos filmes de PEAD/PANI submetidos ao envelhecimento acelerado durante: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 e (j) 10 ciclos.



Nestes gráficos, fica nítido que os filmes submetidos a 1, 3 e 10 ciclos apresentaram a maior impedância, com valores bem próximos. Enquanto, o filme submetido a 5 ciclos apresentou a menor impedância, com um valor bem menor em relação aos outros filmes.

Assim como nos resultados obtidos para o envelhecimento natural, a degradação elétrica dos filmes submetidos ao envelhecimento acelerado não segue um padrão linear com o aumento dos ciclos de exposição. Isso sugere que a umidade a qual os filmes entraram em contato pode ter evitado o aumento brusco da impedância, já que na literatura alguns trabalhos afirmam que a PANI quando colocada em contato com água e sob irradiação tem sua resistência elétrica reduzida.

Além disso, a faixa de degradação na qual a impedância varia é reduzida, indicando que a presença de radiação, umidade e calor de forma controlada não gerou um impacto abrupto na degradação dos filmes de PEAD/PANI.

Comparando os resultados da espectroscopia de impedância dos filmes submetidos ao envelhecimento natural e ao envelhecimento acelerado, é possível inferir que os filmes obtiveram maior degradação elétrica no ambiente de Foz do Iguaçu. Isso, com certeza, se deve ao fato de que o clima de Foz do Iguaçu, apesar de muito variável, é bastante quente, chegando normalmente a temperaturas próximas de 40°C. Por outro lado, na câmara de envelhecimento a temperatura foi mantida de forma controlada em 25°C, temperatura normalmente considerada como temperatura ambiente.

## 5 CONCLUSÕES

Com o desenvolvimento deste trabalho, foi possível determinar que a fabricação dos filmes de PEAD/PANI via *in situ* foi muito bem-sucedida, pois os substratos de PEAD foram recobertos com a PANI de maneira eficaz, fazendo com que os filmes apresentassem baixíssima impedância ( $Z_{dc} < 10^3 \Omega$ ), o que é muito relevante para a fabricação de OEDs. Além disso, os filmes do mesmo lote de fabricação apresentaram aproximadamente as mesmas propriedades elétricas, demonstrando uma padronização na fabricação das amostras.

Quanto ao ensaio térmico, identificou-se que a impedância do filme de PEAD/PANI aumenta com o aumento da temperatura do ambiente em que é exposto. Entretanto, é estável fisicamente em ambientes com temperaturas de até 95°C e estável eletricamente a temperaturas entre 30 e 60°C, mantendo a impedância  $Z_{dc}$  em torno de  $10^3 \Omega$ .

Quando exposto ao ambiente de Foz do Iguaçu, o filme manteve-se estável fisicamente durante os 14 dias de ensaio. Por outro lado, observou-se uma degradação elétrica inicial no filme, aumentando sua impedância em 1 ordem de grandeza ( $Z_{dc} \sim 10^4 \Omega$ ), mas que se manteve constante com o passar do tempo de exposição.

No ensaio de envelhecimento acelerado, o filme permaneceu estável fisicamente durante os 10 ciclos de ensaio e apresentou uma pequena degradação elétrica ( $Z_{dc} < 10^4 \Omega$ ), independente dos ciclos de exposição.

Em suma, pode-se concluir que a degradação física dos filmes de PEAD/PANI só ocorre em temperaturas que não são comuns em ambientes fechados ou externos nos quais vivemos. Além disso, os filmes mantêm-se bons condutores mesmo quando expostos a temperaturas mais brandas, radiação UV e umidade. Essas características reforçam o potencial dos filmes de PEAD/PANI para aplicações na área da Eletrônica Orgânica, ou seja, são promissores para fabricação de dispositivos eletrônicos orgânicos que operem em ambientes livres de temperaturas extremas.

## REFERÊNCIAS

- BARR, J.; SCHARFE, B.; O'BRIEN, M. Polyethylene. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, Inc., 2020. p. 1-49.
- BIANCHI, RODRIGO F. Aplicações do modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre em mecanismos de condução iônico ou eletrônico em sistemas desordenados: Polianilinas, ormolytes e perovskitas tipo  $SrTi_{1-x}Ru_xO_3$ .
- DE PAOLI, Marco Aurelio. Degradação e estabilização de polímeros. 2ª versão on-line (revisada). Editora Chemkeys, 2008.
- CHANDRA, R.; JENA, B. K.; DEBNATH, S. C. Advances in Polyaniline-Based Electro-Optic Materials. In: Electro-Optic Polymers and Devices. Springer, 2020. p.15-36.
- GOLIN, Alana Fernandes. Estudo das propriedades elétricas de filmes finos de PANI em substrato flexível de PEAD sob deformação mecânica. 2019.
- GONÇALVES, GISLAYNE E. Condutividade alternada de polianilina embebida com nanopartículas de óxido de estanho e índio.
- KIM, D. Y.; KIM, J. H. Progress and perspective of organic electronics: materials, devices, and applications. Organic Electronics, v. 84, 2020, art. 105741.
- LI, H. et al. Emerging applications of polyaniline-based materials. Journal of Materials Chemistry A, v. 9, n. 3, 2021, p. 1089-1112.
- LIAO, S. et al. Preparation and Characterization of Conductive Polyethylene/Polyaniline Composite Films for Electrochromic Applications. Polymers, v. 12, n. 2, 2020, art. 440.
- MONKMAN, A. P.; FRIEND, R. H. Organic electronics: Materials, processing, devices and applications. Cambridge University Press, 2019.
- OLIVEIRA, M. C. et al. Polyaniline nanofibers as reinforcement in high density polyethylene matrix for applications in electronic devices. Polymer Testing, v.99, 2021, art. 107032.
- RASHID, M. H.; ALAM, M. M.; HUSSAIN, A. High-performance polyaniline/polyethylene composites with improved electrical conductivity for electronic applications. Materials Chemistry and Physics, v. 239, 2020, art. 121910.
- SANTOS, MIRELA C. Análise teórica-experimental das propriedades elétricas de sensores de amônia à base de polianilina.
- SANTOS, MIRELA C. Preparação e caracterização elétrica de filmes ultrafinos de polianilina/poli(vinil sulfato de sódio)(PANI/PVS)
- SCANDIUCCI, PATRICIA F. Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento.

SIRRINGHAUS, H. Organic field-effect transistors: from materials to devices. Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, v. 3, n. 6, 2014, p.650-666.

TRAVAIN, S. A. Preparação e caracterização de filmes de polianilina pelo método deposição "in situ". Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2001.

TRAVAIN, SILMAR A. Caracterização elétrica, óptica e morfológica de filmes de polianilina para aplicações em dispositivos.

WU, Y. et al. Electrochromic polyaniline/polyethylene film: Synthesis and physical properties. Journal of Applied Polymer Science, v. 139, n. 16, 2022, art.51745.

ODIAN, G. Principles of Polymerization. 4° ed. Editora Wiley-Interscience , 2004.

MACHADO, W. S. Caracterização Elétrica de uma Mistura à Base de Polianilina e Pó de Borracha de Pneu