



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**MODIFICAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS INDUZIDAS POR PLASMA FRIO EM
POLÍMEROS SEMICONDUTORES**

VOLNEI FONTANA JUNIOR

Florianópolis
Junho/2024

VOLNEI FONTANA JUNIOR

**MODIFICAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS INDUZIDAS POR PLASMA FRIO EM
POLÍMEROS SEMICONDUTORES**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)



Documento assinado digitalmente

Nito Angelo Debacher

Data: 11/09/2024 11:28:18-0300

CPF: ***.522.939-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Nito Angelo Debacher

Dra. Taís Felix

Florianópolis
Junho/2024

*Dedico este trabalho à minha família,
amigos e professores.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais, por todo o apoio e incentivo ao longo de minha graduação, que há muito antes de eu iniciar meus estudos em Química Bacharelado, perceberam meu profundo interesse e especial carinho por esta área do conhecimento. À minha tia, Taia Mara Isoppo Silva, por ter sido minha segunda mãe, guardiã, amiga, conselheira, pelo seu jeito radiante, espontâneo e divertido de ser.

Aos meus tios, Domingos Renato Isoppo Silva, Charles Isoppo Silva e Marcos Ivanoé Isoppo Silva, pelas conversas profundas e conselhos, por todo o incentivo para que eu sempre buscasse aprender coisas novas e realizá-las com excelência, por me estimularem a pegar gosto pelas ciências exatas.

Às minhas avós, Emília Possamai Fontana e Maria Cleci Isoppo Silva, pelo carinho, conselhos e apoio. À minha tia-avó, Sílvia Clenildes Isoppo, por toda a ajuda, conselhos e carinho, ao longo da minha vida.

Ao meu sobrinho, Luiz Gustavo Coelho Fontana, pela sua curiosidade sobre as coisas, seu sorriso e ternura. Meus sentimentos por ti são imensuráveis. Desejo-te todas as coisas boas deste mundo. Aos meus irmãos, Gustavo Fontana e Sarah Fontana, pelo carinho, suporte e pelas conversas. Tenho muito orgulho e alegria em tê-los na minha vida. Amo vocês.

Aos meus amigos, André Ávila e Matheus Ávila, pela solidez e profundidade de nossa amizade, pelas conversas, troca de saberes e conselhos.

Aos meus amigos Bruno Ricci Piacenti dos Santos e Thiago Leucz Astrizi, pelo suporte à minha caminhada neste exato momento em que redijo meu trabalho, muito obrigado a vocês dois. À minha amiga Rayssa Bernardo Praciano pelas conversas profundas e conselhos. À minha grande amiga, Daniele Pacheco.

Ao meu orientador, Professor Nito Angelo Debacher e à minha coorientadora Taís Felix, pela oportunidade concedida para o desenvolvimento do meu projeto.

A todas as pessoas que fazem e fizeram parte de minha vida: Maria Zaida de Oliveira, Edevar Boteon, Grazielle Raupp, Júlio César Mosena, Laísa Santos, Gildo Fomento Filho, Hari Calderón, Paula Romano, Anna Vitali, Merlin Lundi, Amanda de Miranda Ramos, Karina Saheki, Morgana Schmitt, Laísa Santos, Brunna Sperazinni, Gelso Panho, Merlin Lundi, Anna Vitali, Alan Vechi, Ana Carolina Torrens, Santiago Yunes e Esther. Tenho um profundo carinho e consideração por cada um de vocês.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	15
2.1	Polímeros semicondutores.....	15
2.1.1	Polianilina Sulfonada (PANI:PSS).....	18
2.2	Plasma.....	20
2.3	Modificação de Superfície Polimérica por Plasma Frio.....	23
2.4	Polímeros Semicondutores Aplicados às Células Fotovoltaicas...	25
3	OBJETIVOS.....	31
3.1	Objetivo geral.....	31
3.2	Objetivos específicos.....	31
4	MATERIAL E METODOLOGIA.....	31
4.1	Material de partida (Polianilina Sulfonada com PSS).....	32
4.2	Preparo das amostras.....	32
4.3	Equipamentos e parâmetros utilizados para o tratamento das amostras.....	33
4.3.1	Reator de plasma de <i>descarga de barreira dielétrica</i> (DBD).....	33
4.3.2	Fonte de alimentação e periféricos.....	34
4.3.3	Parâmetros utilizados para o tratamento das amostras.....	35
4.4	Técnicas, equipamentos utilizados e preparo de amostras para as análises.....	35
4.4.1	Análise por Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada (ATR).....	36
4.4.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	36
4.4.3	Goniometria.....	36
4.4.4	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	38

4.4.5	Avaliação da perda de massa de amostras após o tratamento por plasma.....	38
4.4.6	Voltametria Cíclica.....	38
4.4.7	Espectrofotometria UV-Vis.....	40
4.4.7.1	<u>UV-Vis em via úmida</u>	40
4.4.7.2	<u>UV-Vis em via seca.....</u>	41
4.4.8	Análise via Espectroscopia Eletroquímica de Varredura de Impedância (EIS).....	42
4.5	Softwares Utilizados pelo Autor.....	43
4.6	Segurança do Laboratório.....	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Análise de Espectroscopia por Reflexão Total Atenuada (ATR).....	44
5.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	47
5.3	Análise por Goniometria.....	48
5.4	Análise por Microscopia de Força Atômica (AFM).....	49
5.5	Perdas de massa das amostras tratadas pelo plasma.....	51
5.6	Análise por Voltametria Cíclica.....	53
5.7	Análise de <i>Band gap</i> por Espectrofotometria UV-Vis.....	54
5.7.1	UV-Vis em via úmida (Falar do pH 10 - pernigranilina).....	54
5.7.2	UV-Vis em via seca.....	56
5.8	Análise via Espectroscopia Eletroquímica de Varredura de Impedância (EIS).....	59
6	CONCLUSÃO	61
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	<i>Band gap</i> em polímeros semicondutores.....	16
FIGURA 2	Valores de <i>band gap</i> típicos para condutores, semicondutores e isolantes.....	16
FIGURA 3	Tipos de transições eletrônicas de <i>band gap</i> , onde ω_g é a frequência do fóton de radiação eletromagnética. A) <i>Band gap</i> direto, a transição eletrônica ocorre entre a banda de valência e a banda de condução sem presença do fônon. B) <i>Band gap</i> indireto, a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução envolve a presença do fônon (Ω).	17
FIGURA 4	A) Estrutura da polianilina (monômero). B) Monômero do PSS (dopante). C) Complexo formado (polar) entre a polianilina e o PSS.....	19
FIGURA 5	Estados redox da PANI. A) Leucoesmeraldina (completamente reduzido). B) Esmeraldina (parcialmente oxidado). C) Pernigranilina (completamente oxidado).....	20
FIGURA 6	Esquema do reator de plasma por descarga de barreira dielétrica.....	23
FIGURA 7	Comparativo de eficiência máxima entre polímeros orgânicos vs compostos inorgânicos em células fotovoltaicas. O polímero orgânico (losango vermelho, localizado na região inferior direita) possui eficiência de 13%. O semicondutor inorgânico GaAs (losango azul claro) possui eficiência máxima em 30%. Os semicondutores inorgânicos, em sua maioria, possuem eficiência mais elevada frente aos semicondutores orgânicos poliméricos.....	29
FIGURA 8	Estrutura de uma célula fotovoltaica composta por polímeros semicondutores.....	30
FIGURA 9	Amostras da PANI:PSS obtidas (A – amostras obtidas em pó, no Laboratório de Materiais – LABMat. B – Produção das pastilhas, a partir do pó, na Central de Análises (Departamento de Química). C – Pastilhas obtidas com o Professor Thiago	33

	Ferreira da Conceição, no Laboratório de Materiais Polímeros – POLIMAT).....	
FIGURA 10	Reator de plasma DBD. i) Foto do reator. ii) Esquema do reator: A – Conexão à fonte de alta tensão (20 – 25 kV). B – Entrada de gás. C – Vácuo. D - Eletrodos. E – Dielétrico.....	34
FIGURA 11	Ângulo de contato formado entre uma gota do líquido e o sólido.	37
FIGURA 12	Comparativo do ATR para a PANI:PSS com exposição ao plasma (vermelho) e sem exposição ao plasma (azul), correspondendo à faixa entre 600 cm ⁻¹ a 1800 cm ⁻¹	44
FIGURA 13	Comparativo do ATR para a PANI:PSS com exposição ao plasma (vermelho) e sem exposição ao plasma (azul), correspondendo à faixa entre 600 cm ⁻¹ a 1800 cm ⁻¹ , para a amostra obtida no LABMat.....	46
FIGURA 14	Curva obtida por análise termogravimétrica para PANI:PSS (amostra sem exposição ao plasma).....	47
FIGURA 15	Variação do ângulo de contato das amostras (a – sem tratamento por plasma, b – tratada com o plasma durante 15 minutos, c – tratada com o plasma durante 30 minutos).	48
FIGURA 16	Imagens obtidas pela técnica de AFM. A) Análise da rugosidade por AFM da PANI:PSS sem o tratamento por plasma (esquerda). B) Imagem tridimensional gerada pela amostra sem tratamento plasma. C) Análise por AFM da amostra tratada por plasma durante 15 minutos. D) Imagem tridimensional gerada pela amostra tratada por plasma durante 15 minutos (direita). E) Análise por AFM da amostra tratada por plasma durante 30 minutos. F) Imagem tridimensional gerada pela amostra tratada por plasma durante 30 minutos (direita).....	50
FIGURA 17	Voltamograma obtido para a PANI:PSS sem plasma.....	53
FIGURA 18	Voltamograma obtido para a PANI:PSS tratada com plasma por 15 minutos.....	53
FIGURA 19	Voltamograma obtido para a PANI:PSS tratada com plasma durante 30 minutos.....	54
FIGURA 20	Gráficos de IpA e IpC vs. v ^{1/2}	55

FIGURA 21	Espectro de absorção no UV-Vis para a PANI:PSS.....	56
FIGURA 22	Espectro UV-Vis obtido para as amostras PANI:PSS, a partir da reflectância vs. comprimento de onda.....	57
FIGURA 23	Espectro UV-Vis obtido para a PANI:PSS, na forma de pastilhas. (linha azul – sem exposição ao plasma, vermelha – 15 minutos de exposição ao plasma, amarela – 30 minutos de exposição ao plasma). A reflectância foi convertida em absorbância, a partir da função de <i>Kulbeka-Munk</i>	58
FIGURA 24	Valores de <i>band gap</i> da PANI:PSS via transição direta.....	59
FIGURA 25	Valores de <i>band gap</i> determinados para a PANI:PSS via transição do tipo indireta.....	60
FIGURA 26	Diagrama de Nyquist para a PANI:PSS sem plasma, PANI:PSS tratada com o plasma por 15 minutos e PANI:PSS tratada com plasma por 30 minutos.....	61

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Tabela 1 – Mecanismo de geração de espécies quimicamente ativas geradas pelo plasma frio (DBD).....	23
TABELA 2	Valores percentuais correspondentes à incidência (%) de radiação solar (Terra).....	28
TABELA 3	Parâmetros utilizados para o tratamento das amostras com o plasma frio.....	34
TABELA 4	Quantidade e tipos de amostras para cada uma das análises realizadas.....	43
TABELA 5	Variação das bandas espectrais por ATR para a amostra obtida no POLIMAT após o tratamento por plasma frio.....	45
TABELA 6	Variação das bandas espectrais por ATR para a amostra obtida no LABMat após o tratamento por plasma frio.....	46
TABELA 7	Ângulo de contato em função do tempo de exposição ao plasma, para as pastilhas de PANI:PSS.....	47
TABELA 8	Valores de perdas de massa observadas para algumas amostras.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS

PANI	– Polianilina
PSS	– Poli (ácido 4-estirenosulfônico)
PANI:PSS	– Blenda polimérica semicondutora hidrossolúvel
HOMO	– <i>Highest occupied molecular orbital</i>
LUMO	– <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
ATR	– Refletância Total Atenuada
EIS	– Espectroscopia Eletroquímica de Varredura de Impedância
eV	– elétron-Volt
AFM	– Microscopia de Força Atômica
DSC	– Calorimetria diferencial de varredura
FTO	– <i>Fluoride tin oxide</i>
ITO	– <i>Índium-tin oxide</i>
APS	– Persulfato de amônio
OPVC	– <i>Organic photovoltaic cell</i>

RESUMO

Com o atual ritmo de desenvolvimento econômico, é esperado que até o ano de 2050, haja um consumo médio anual de energia elétrica de 40 a 50 Terawatts/ano. O consumo atual está estimado em 20 Terawatts/ano, sendo majoritariamente abastecido por fontes energéticas oriundas de combustíveis fósseis, com danos ambientais já conhecidos. Entre algumas alternativas, seja na pesquisa quanto ao desenvolvimento de novas tecnologias, podem-se citar a substituição de equipamentos e dispositivos que consumam menos energia elétrica, e fontes de energia renovável, entre elas, a energia solar. No entanto novos materiais a partir de polímeros semicondutores são muito importantes para melhorar o desempenho de células fotovoltaicas. O objetivo deste trabalho foi investigar as modificações induzidas por plasma frio na polianilina sulfonada (polímero semicondutor), por meio da dopagem com o poli ácido 4-estirenosulfônico. As modificações das propriedades físico-químicas do material por meio da exposição ao plasma frio de argônio + oxigênio foram avaliadas por diferentes técnicas de análises com ênfase na aplicação em células solares como camada-tampão (*buffer layer*). Os resultados das diferentes análises mostraram que a técnica de tratamento por plasma frio possui elevado potencial para ser empregada na modificação superficial de polímeros semicondutores aplicados na geração de energia.

Palavras-chave: célula fotovoltaica, polianilina sulfonada, band gap, polímero semicondutor, células fotovoltaicas orgânicas.

1. INTRODUÇÃO

Há uma demanda crescente por células solares fotovoltaicas, especialmente nos últimos anos e, no entanto, apesar da energia solar ser uma fonte renovável, os materiais convencionais para sua fabricação não o são, além disso, apesar do impacto ambiental ser baixo em relação à operação, o impacto ao nível de produção é considerável.

O trabalho teve como objetivo Investigar as modificações induzidas por plasma frio em polianilina (PANI), dopada com o poli (ácido 4-estirenosulfônico) (PANI:PSS), uma blenda polimérica parcialmente hidrofílica, com potencial de aplicação em células fotovoltaicas.

A investigação das propriedades do material foi realizada comparando-se as amostras antes e após o tratamento por plasma frio, tendo como motivação o grande potencial que esta técnica oferece. As espécies quimicamente ativas, geradas pelo plasma frio, interagem com a superfície dos materiais, dentre eles os polímeros semicondutores, os quais têm a capacidade de sofrer modificações das propriedades físico-químicas como: alteração e inserção de dopantes¹, condutividade elétrica, molhabilidade, energia superficial, ângulo de contato e deslocamento espectral em relação ao máximo de absorção.

A modificação de superfícies poliméricas por plasma frio é de custo operacional relativamente baixo, com redução de geração de resíduo, indo ao encontro dos requisitos da chamada *Química Sustentável*, ou *Química Verde*.

Semicondutores fazem parte de uma numerosa classe de substâncias, cuja resistividade varia entre os isolantes e condutores, no entanto, diferente destes, a resistividade dos semicondutores diminui com o aumento de temperatura. Sua condutividade ocorre quando os portadores de carga passam da banda de valência para a banda de condução. Entre a banda de valência e a banda de condução, há um *band gap*, fazendo com o que o material conduza corrente elétrica, somente se, a energia absorvida, de origem elétrica (potencial elétrico), óptica (fóton de radiação eletromagnética) ou térmica (temperatura) for igual ou maior que a energia do *band gap* do material.

¹ Em polímeros semicondutores, dopantes são grupos funcionais ou moléculas capazes de alterar propriedades do polímero, tais como: condutividade elétrica, estrutura e hidrofiliabilidade.¹

Os polímeros semicondutores possuem características elétricas e ópticas semelhantes aos semicondutores inorgânicos cristalinos, no entanto, diferente dos materiais semicondutores cristalinos, a condutividade elétrica dos semicondutores poliméricos existe devido à presença de elétrons π deslocalizados ao longo da cadeia polimérica.

Sendo o PANI um polímero semicondutor, buscou-se avaliar a viabilidade do emprego do mesmo em células solares fotovoltaicas, em substituição aos materiais semicondutores inorgânicos cristalinos tradicionalmente empregados, uma vez que a polianilina possui elevada estabilidade térmica e química, capacidade de dopagem/desdopagem, adesão a superfícies, condutividade elétrica da ordem de magnitude dos semicondutores cristalinos inorgânicos e baixo custo do material de partida (anilina), facilidade de polimerização e de adição de dopantes. As propriedades semicondutoras os tornam excelentes candidatos à produção de componentes eletrônicos e de equipamentos de geração de energia extremamente econômicos e versáteis.

A ideia da utilização da polianilina sulfonada partiu do próprio autor, em reunião com o orientador e a coorientadora, para emprego de material com potencial de aplicação em processo de energia limpa, com a facilidade de ser modificado pelo plasma e ao mesmo tempo, mitigar os problemas inerentes ao emprego de semicondutores inorgânicos cristalinos.

Uma segunda razão pela escolha do material foi sua disponibilidade na Universidade Federal de Santa Catarina, no departamento de química e no departamento de Engenharia de Materiais, tanto da matéria-prima, a anilina, quanto o iniciador radicalar (APS) e dopante (PSS).

O presente trabalho não abordará a síntese e dopagem do polímero, estando focado nas modificações das propriedades físico-químicas, a partir das amostras obtidas do polímero já sintetizado, sendo realizada a discussão dos resultados das análises e comparação com dados da literatura com foco na aplicação como semicondutor em células fotovoltaicas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Polímeros semicondutores

Os primeiros estudos envolvendo a compreensão dos polímeros a nível molecular ocorreu com os trabalhos de Herman Staudinger, em 1920, com o conceito de macromolécula como princípio de formação dos mais diversos materiais, entre eles: plásticos, borrachas e tintas, por exemplo.² Nas décadas seguintes, foram produzidos e comercializados os primeiros polímeros sintéticos.²

Nos anos 60, surgem os polímeros com uma estrutura química mais complexa, com elevada resistência mecânica e química e alta temperatura de transição vítrea ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), mas, no geral, com baixa condutividade elétrica. Um dos primeiros esforços em produzir polímeros eletricamente condutores foi através da adição de carga aos polímeros, como negro de fumo ou metais, o que elevou a condutividade elétrica, mas comprometeu sua propriedade mecânica.²

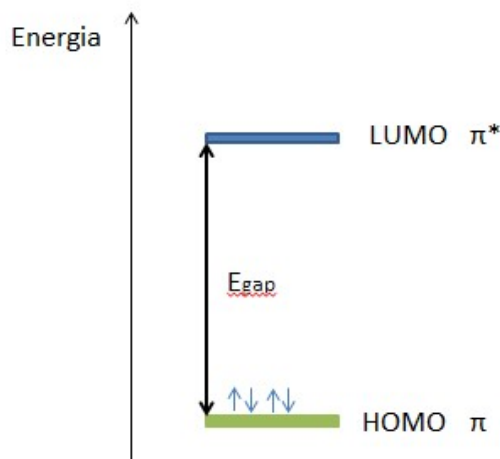
Em meados dos anos 70, a partir do trabalho de Hideki Shirakawa⁴, ocorreu um grande salto na pesquisa de materiais poliméricos condutores. A partir do acetileno, Shirakawa obteve o cis-poliacetileno com condutividade elétrica da ordem de 10^{-8} S m^{-1} a 10^{-7} S m^{-1} e o trans-poliacetileno, com condutividade elétrica da ordem de 10^{-3} S m^{-1} a 10^{-2} S m^{-1} . A título de comparação, a prata e cobre possuem valores de condutividade elétrica da ordem de 10^7 S m^{-1} e a condutividade elétrica do teflon é da ordem de 10^{-16} S m^{-1} .²

Shirakawa *et al.*⁴ estudaram a condutividade elétrica em filmes de poliacetileno dopado com halogênios e para o isômero trans-poliacetileno, a condutividade foi elevada em 6 ordens de magnitude após a exposição ao vapor de iodo durante 10 minutos, à pressão de 1 Torr, passando da condutividade inicial de $4,4 \cdot 10^{-3}\text{ S m}^{-1}$ para o valor de condutividade final $3,8 \cdot 10^3\text{ S m}^{-1}$.

A elevada condutividade elétrica dos polímeros semicondutores (intrínsecos ou dopados) está associada à existência de bandas π deslocalizadas (conjugação) devido à hibridização sp^2 dos átomos de carbono na cadeia polimérica. As bandas π conferem aos materiais poliméricos o caráter metálico ou semicondutor, havendo ou não, bandas totalmente preenchidas. Por exemplo, para o poliacetileno, a banda π se divide em duas sub-bandas, uma banda π totalmente preenchida (HOMO) e uma

banda π^* vazia (LUMO).¹ A diferença de energia entre o LUMO e o HOMO origina o *band gap* em polímeros semicondutores, como apresentado na figura 1.²

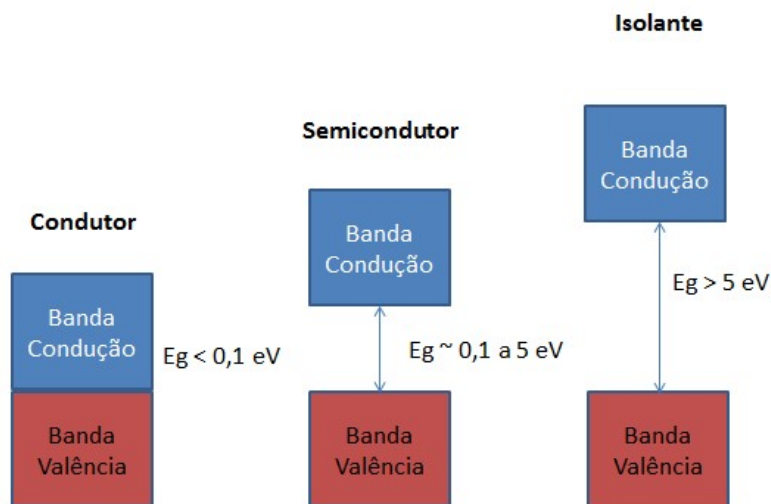
Figura 1 – *Band gap* em polímeros semicondutores.



Fonte: Adaptado de DIAS; SILVA, 2012.²

O *band gap* (E_g) é associado à energia necessária para promover um elétron da banda de valência à banda de condução. A título de comparação com materiais semicondutores cristalinos, por exemplo, os isolantes possuem valor acima de 5 eV. Para os condutores, seu valor é inferior a 0,1 eV e para os semicondutores cristalinos, entre 0,1 a 5 eV⁵. Na figura 2, têm-se as representações de diferentes valores de *band gap* em função do tipo de material.⁶

Figura 2 – Valores de *band gap* típicos para condutores, semicondutores e isolantes.

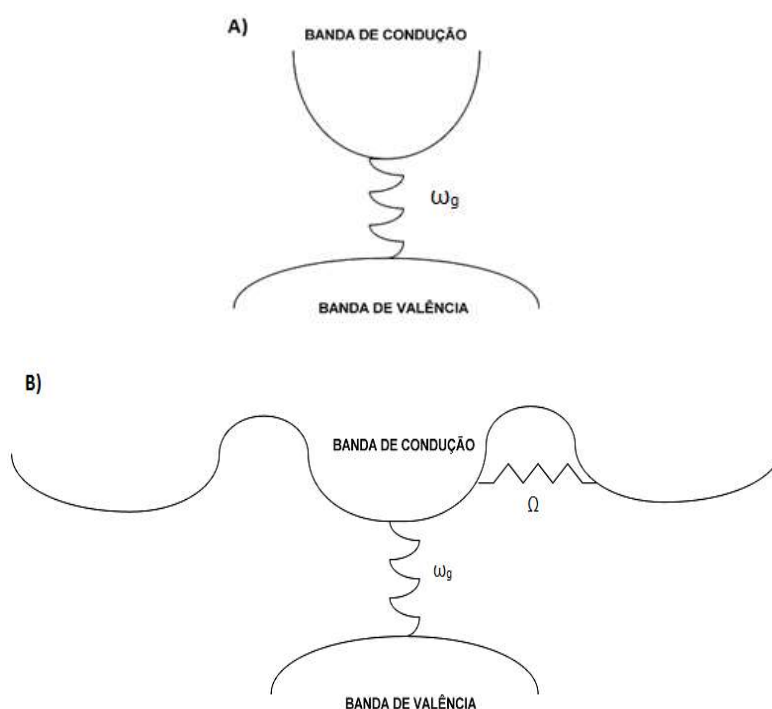


Fonte: Adaptado de VERAS, 2020.⁶

Além das propriedades elétricas, os polímeros semicondutores apresentam propriedades ópticas (absorção e emissão de radiação eletromagnética na faixa do espectro visível).⁷

Na figura 2, foi apresentado o *band gap* direto em semicondutores, isto é, a promoção do elétron quando o fóton de radiação eletromagnética incide sobre o material semiconductor, uma vez que a energia do fóton de radiação eletromagnética absorvida é igual à energia do *band gap*. Para o caso do *band gap* indireto (figura 3-B), a energia necessária para a migração dos portadores de carga da banda de valência para a banda de condução será menor que a energia do fóton absorvido. Parte da energia do fóton absorvido será convertida na energia de um fônon (quase-partícula responsável pela vibração atômica de uma rede cristalina). O *band gap* direto é mais eficiente, pois não ocorrem fenômenos térmicos, logo, não há dissipação térmica nos dispositivos associado às transições de banda.⁵ Na figura 3 são apresentadas as estruturas do *band gap* direto e indireto.

Figura 3 – Tipos de transições eletrônicas de *band gap*, onde ω_g é a frequência do fóton de radiação eletromagnética. A) *Band gap* direto, a transição eletrônica ocorre entre a banda de valência e a banda de condução sem presença do fônon. B) *Band gap* indireto, a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução envolve a presença do fônon (Ω).



Fonte: Adaptado de REZENDE, 2015.⁵

A seguir serão apresentados detalhes da proposta para o uso da blenda PANI:PSS, a partir dos polímeros semicondutores polianilina (PANI), e o ácido poli(4-estirenosulfônico), ou PSS⁸.

2.1.1 Polianilina Sulfonada (PANI:PSS)

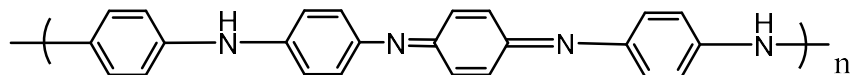
A polianilina sulfonada faz parte de uma família de polímeros eletrônicos, sintetizada através da oxidação química ou eletroquímica da anilina, sendo posteriormente dopada com derivados do ácido sulfônico ou ácido sulfúrico. Sua estrutura organizacional local é fortemente dependente do método de preparo. Contém regiões “cristalinas” (maior grau de cristalinidade) e amorfas ao longo da estrutura polimérica e pode ser considerada um material estruturalmente “não-homogêneo”. A deslocalização de carga, associada à condutividade elétrica, é mais expressiva nas regiões cristalinas, uma vez que as regiões cristalinas contribuem para a mobilidade de carga elétrica. A condutividade depende da estrutura local formada pelo material de dopagem, das cadeias poliméricas e do grau de cristalinidade.⁹

A polianilina possui condutividade elétrica, podendo esta característica ser modificada por processos de dopagem/desdopagem com os mais diversos materiais dopantes, bem como a facilidade de ser sintetizada.⁹

A figura 4 representa a polianilina dopada com o polímero PSS – ácido poli(4-estirenosulfônico). A dopagem do polímero semicondutor, por meio de reações redox, permite que elétrons sejam removidos ou inseridos na cadeia polimérica, gerando desequilíbrio de cargas e estas são neutralizadas por contra íons (dopantes), permanecendo na matriz polimérica.¹⁰

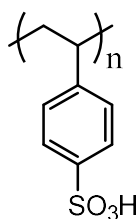
Figura 4 – A) Estrutura da polianilina (monômero). B) Monômero do PSS (dopante). C) Complexo formado (polar) entre a polianilina e o PSS.

A)



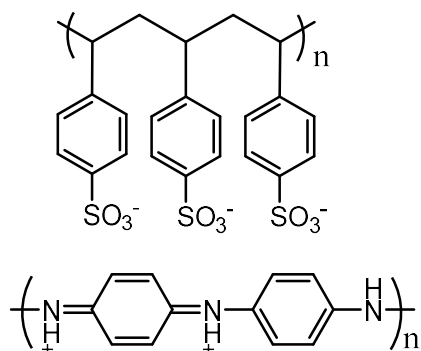
Polianilina (PANI)

B)



Poli(ácido 4-estirenosulfônico) - PSS

C)



Polianilina sulfonada (PANI-PSS)

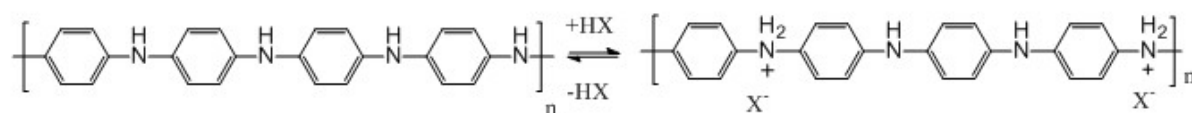
Fonte: Adaptado de JANG; HA; CHO, 2007.¹¹

A polianilina possui 3 formas de estado de oxidação, leucoesmeraldina (completamente reduzido), esmeraldina (parcialmente reduzido/oxidado) e pernigranilina (completamente oxidado), sendo a esmeraldina, de coloração verde, o seu estado de oxidação mais estável. Na figura 5 tem-se a representação dos estados redox da PANI.

Figura 5 – Estados redox da PANI. A) Leucoesmeraldina (completamente reduzido). B) Esmeraldina (parcialmente oxidado). C) Pernigranilina (completamente oxidado).

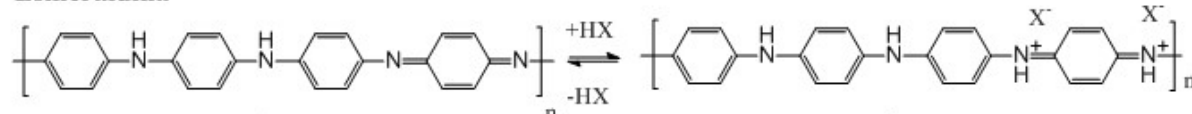
A)

Leucoesmeraldina



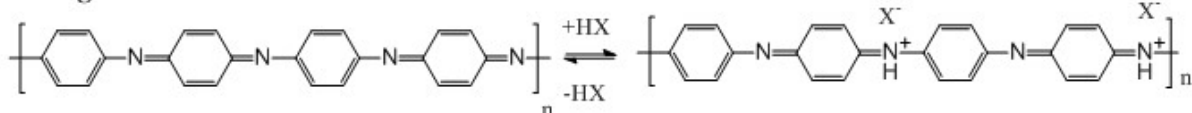
B) Redução $\updownarrow$ Oxidação

Esmeraldina



C) Redução $\updownarrow$ Oxidação

Pernigranilina



Fonte: Adaptado de MACDIARMID *et al*, 1987.¹²

Tal dopante confere propriedades hidrofílicas à polianilina, permitindo que a mesma seja empregada em matrizes poliméricas aquosas, diminuindo o emprego de compostos orgânicos voláteis e tóxicos, indo ao encontro de requisitos exigidos da *Química Sustentável*, ou *Química Verde*¹¹.

A polianilina é um polímero semicondutor, não somente de interesse científico, mas também de potencial aplicação tecnológica. Este polímero possui como características a dependência da condutividade elétrica em função da temperatura e do pH do meio (tanto em solução quanto em estado sólido).¹³

O comportamento da polianilina, tal como os demais polímeros semicondutores, permite uma maior condutividade elétrica para valores maiores de temperatura. Enquanto os portadores de carga elétrica tendem a ficar aprisionados à estrutura cristalina, como é o caso dos semicondutores inorgânicos cristalinos, para os polímeros semicondutores, há maior mobilidade dos portadores de carga (“quase-

¹¹ *Química Verde* ou *Química Sustentável* são comumente tratadas como termos semelhantes, no entanto, há discrepâncias entre si. Química Verde engloba o projeto, manufatura, o uso de produtos químicos e a execução de processos químicos com pouco ou nenhum potencial de poluição ou risco ambiental. Química sustentável faz referência à manutenção e continuação do desenvolvimento ecologicamente correto.¹⁴

partículas^{III}). No entanto, em solução, a condutividade elétrica da polianilina torna-se fortemente dependente do pH do meio, possuindo melhor caráter condutor para pH menor ou igual a 5.¹⁵

Entre as diferentes técnicas usadas na modificação superficial de polímeros, podemos citar o plasma frio, que vem se destacando pela sua versatilidade em induzir modificações físico-químicas na superfície sem comprometimento de suas propriedades físicas, além de ser considerada uma metodologia verde.¹⁶

A polianilina é um dos polímeros conjugados mais intensamente investigados nas diversas aplicações devido à sua versatilidade, desde biosensores¹⁷ até proteção anticorrosiva,⁸ e células fotovoltaicas¹⁸.

2.2 Plasma

O plasma é um gás ionizado, constituindo o quarto estado da matéria. O gás é considerado ionizado, pois pelo menos um elétron não está ligado ao átomo ou molécula do gás, tornando os átomos ou moléculas constituintes do gás positivamente carregados. Os portadores de carga elétrica (íons e elétrons) tornam o gás ionizado eletricamente condutor. O gás ionizado é denominado plasma quando a carga elétrica resultante é nula, isto é, as contribuições dos íons e elétrons livres no gás ionizado são iguais.¹⁹

O plasma pode ser de ocorrência natural ou gerada artificialmente, tanto em laboratório, quanto na indústria. O plasma oferece três características principais, as quais são interessantes tanto na Química quanto em áreas correlatas: primeiro, comparado a outros métodos empregados como fonte energética em processos químicos, o plasma permite alcançar maior densidade de energia. Segundo, o plasma gera espécies quimicamente ativas e energéticas (íons, elétrons, radicais, estados excitados e fótons em distintos comprimentos de onda). O plasma frio está em desequilíbrio termodinâmico, fornecendo espécies quimicamente ativas de

^{III}Quase-partículas são classificadas em 4 tipos: sólitons, pólarons, dipólarons e éxcitons. À exceção do sóliton (associado ao *band gap*), as demais estão relacionadas às espécies radicalares dos polímeros semicondutores. São importantes para descrever as propriedades elétricas dos polímeros semicondutores, no entanto, o assunto relacionado às “quase-partículas” está fora do escopo deste trabalho.⁸

elevada energia e, de forma concomitante, mantendo a temperatura do meio ao nível da temperatura ambiente.¹⁹

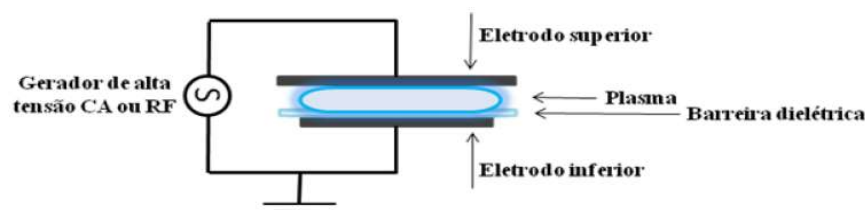
O plasma pode ser classificado em dois tipos: plasma de baixa temperatura, abaixo de 70000K e plasma de alta temperatura, acima de 70000K ($T_e = T_g$), onde T_e e T_g são, respectivamente, a temperatura do elétron e a temperatura do gás. O plasma de alta temperatura existe em fontes naturais, entre elas: estrelas e reatores de fusão nuclear experimentais.²⁰

O plasma de baixa temperatura se subdivide em duas categorias, plasma térmico e plasma frio. No plasma térmico, há equilíbrio termodinâmico local ($T_e \sim T_g$) entre a temperatura do gás e os elétrons ejetados dos átomos ou moléculas que compõe o gás. Quando não há equilíbrio termodinâmico entre a temperatura do gás e dos elétrons, o plasma é classificado como plasma frio ($T_e > T_g$).¹⁹

Em relação aos processos químicos, o plasma frio é mais vantajoso que o plasma térmico, uma vez que permite reações que demandam alta energia, viabilizando a síntese de compostos raros ou até mesmo novos compostos, a uma temperatura do meio reacional igual ou próxima da temperatura ambiente. Outra característica importante do plasma frio é o menor estresse térmico gerado pelo plasma, tanto em relação aos produtos da reação, evitando assim sua dissociação, quanto ao tratamento de superfícies e às paredes do reator. O plasma possui ainda a vantagem de reduzir o impacto ambiental em comparação a outros métodos comumente empregados na Química.²¹

Como forma de obtenção de plasma frio, uma das técnicas utilizadas é a *descarga de barreira dielétrica* (DBD), ilustrada na figura 6, a qual constitui em dois eletrodos ligeiramente afastados entre si, separados por um dielétrico (material isolante). Na situação de plasma sob alto potencial elétrico e baixa corrente elétrica, o mesmo denomina-se *glow*.¹⁹ A DBD possui vantagens, entre elas, operação em ampla faixa de pressões (atmosférica até alto vácuo), regime operacional para diferentes gases e altos níveis de energia empregando-se fontes mais simples.²¹

Figura 6 – Esquema do reator de plasma por descarga de barreira dielétrica.



Fonte: Adaptado de Friedman (2018) por FELIX, 2017.²¹

A tabela 1 mostra o mecanismo de geração de espécies quimicamente ativas no plasma frio (DBD). Esta característica do plasma frio permite sua aplicação em diferentes processos físico-químicos como em modificação de superfícies poliméricas.

Tabela 1 – Mecanismo de geração de espécies quimicamente ativas geradas pelo plasma frio (DBD).

Mecanismo	Reação relacionada
$e^- + A \rightarrow A^+ + (e^-)^1 + (e^-)^2$	Ionização
$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$	Excitação
$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e^-$	Ionização de Penning
$A^* \rightarrow A + \lambda\nu$	Desativação radioativa
$A + e^- \rightarrow A + \lambda\nu$	Recombinação radioativa
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	Transferência de carga
$A^+ + B \rightarrow AB^+$	Reação íon-molécula
$A^+ + B^- + M \rightarrow AB + M^*$	Recombinação de íons
ou	
$A + B + M^*$	

Fonte: Adaptado de Friedrich, 2012.²²

2.3 Modificação de Superfície Polimérica por Plasma Frio

O controle de propriedades superficiais é primordial na área de materiais, seja no âmbito da Química ou Engenharia, devido à ocorrência de interações nas interfaces sistema-vizinhança, necessitando modificações de modo a possuir uma propriedade específica, com o objetivo de desempenhar uma função de interesse. Por exemplo, a alteração de rugosidade e molhabilidade para melhoria em relação à adesão²³.

O tratamento de superfícies poliméricas por plasma oferece muitas vantagens em relação às técnicas convencionais, uma vez que são processos a seco, não gerando resíduo químico ou, quando gerado, pouco expressivo. O tratamento por plasma permite um controle facilitado da composição química superficial, seja através do potencial elétrico ao qual o plasma é submetido, a composição química e a vazão de gás que formará o plasma. As espécies quimicamente geradas podem induzir rearranjos em camadas de algumas centenas de nanômetros de profundidade, não somente em camadas mais externas. A composição química interfacial e estrutural polimérica dependerá de parâmetros envolvendo a composição do gás de plasma, e a energia das espécies quimicamente ativas.²³

As modificações superficiais mais comuns induzidas pelo plasma frio são aumento da adesão (devido à elevação da energia superficial), recobrimento de filmes poliméricos ativos ou protetivos e a funcionalização química da superfície polimérica. Estas modificações permitem que polímeros naturalmente hidrofóbicos adquiram caráter hidrofílico, devido à inserção na superfície de espécies químicas ou alterações físicas, como aumento da rugosidade da superfície polimérica.²¹

A alteração na rugosidade depende de fatores, tais como: tempo de exposição do polímero ao plasma frio, a composição química e estrutural do material constituinte do polímero, a pressão interna do meio reacional, o potencial elétrico e potência elétrica aplicada ao plasma frio, bem como a composição química dos gases constituintes do plasma frio.²¹

Além das modificações anteriormente citadas, os polímeros semicondutores podem sofrer modificações em suas propriedades elétricas quando submetidos ao tratamento por plasma frio.²⁴ A polianilina sofre alteração do *band gap* via dopagem com halogênio, induzida por plasma frio. Um estudo envolvendo investigação de alteração do *band gap* do PANI, apresentou uma redução de 3,04 eV (eV, elétron-volt, unidade de energia) (puro) para 1,80 eV (dopado), utilizando a dopagem de iodo via plasma frio. No entanto, em um período de 5 horas e sob temperatura de 100 °C, notou-se a restauração do *band gap* para o valor de 3,01 eV.²⁴

Portanto, dentre as aplicações do plasma frio em modificação de superfícies poliméricas semicondutoras, podem-se citar: modificações do *band gap* em células fotovoltaicas²⁵; uso de polímeros semicondutores para criação de ânodos em

OLED's (diodos emissores de luz orgânicos)²⁶ e emprego da polianilina (PANI) em recobrimento de fios de polietileno tereftalato (PET).²⁷

2.4 Polímeros Semicondutores Aplicados às Células Fotovoltaicas

Uma forma de utilização da energia solar é através da geração de eletricidade pelo processo fotovoltaico. O efeito fotovoltaico é definido como a geração de uma força eletromotriz como resultado da absorção do fóton de radiação eletromagnética. Os dispositivos conversores de luz solar em energia elétrica chamam-se células solares.²⁸

As células solares foram desenvolvidas durante os anos 50 e seu propósito inicial era servirem como fonte de energia elétrica, voltadas aos veículos espaciais. As aplicações iniciais eram servir como fonte de energia elétrica para os satélites voltados à telecomunicação, meteorologia e avaliação de recursos naturais. O rendimento típico das primeiras células solares (inorgânicas) variava entre 10 a 11%.²⁸

O efeito fotovoltaico pode ocorrer na natureza para uma grande variedade de materiais, mas os materiais no qual esse efeito é mais expressivo são os semicondutores. Quando fótons da radiação eletromagnética incidente são absorvidos no material, no caso, a luz solar, ocorre a formação de portadores de carga elétrica (elétrons para os semicondutores inorgânicos e quase-partículas para os semicondutores orgânicos poliméricos).²⁸

Com o ritmo atual de desenvolvimento econômico, é esperado que até o ano de 2050, haja um consumo médio anual de energia elétrica de 40 a 50 Terawatts/ano. O consumo atual está estimado em 20 Terawatts/ano, sendo majoritariamente abastecido por fontes energéticas oriundas de combustíveis fósseis, com danos ambientais já conhecidos e previstos, como a elevação da concentração de CO₂ na atmosfera, além do fato de que os combustíveis fósseis são esgotáveis. Entre as alternativas estratégicas, seja na pesquisa quanto ao desenvolvimento de novas tecnologias, podem-se citar a substituição de equipamentos e dispositivos que consumam menor energia elétrica, e fontes de energia renovável, entre elas, a energia solar.²

Para a conversão de energia solar em energia elétrica, é mister que os materiais empregados sejam economicamente viáveis e que cumpram critérios de seleção bastante rigorosos, o que é por si só uma tarefa desafiadora. Muitas das descobertas de materiais adequados ocorrem de forma acidental, por tentativa e erro, mas ao mesmo tempo, guiadas por fundamentação científica. Há uma defasagem à compreensão do porquê os materiais “coletores de energia solar” serem bem-sucedidos em relação à aplicabilidade dos mesmos, isto é, o ritmo na usabilidade dos materiais desenvolvidos, na medida que são produzidos, é maior do que a compreensão dos princípios físicos e químicos que os permeiam.²⁹

Os materiais ideais à aplicação fotovoltaica devem cumprir uma série de requisitos: abundância no planeta, atóxicos, absorver o máximo de luz solar possível por unidade de espessura, excelente propriedade de transporte de carga, possuir estabilidade termodinâmica e ambiental.²⁹

Como principal parâmetro a ser levado em consideração no desenvolvimento de células fotovoltaicas a um primeiro momento, é o *band gap*. Para os semicondutores, o *band gap* é a energia mínima necessária para excitar um portador de carga para um estado de maior energia. Nos semicondutores cristalinos, os portadores de carga são os elétrons (negativos) e buracos (positivos). Nos semicondutores orgânicos são as *quase-partículas*. Somente os fótons com energia maior ou igual ao *band gap* podem ser absorvidos. Para as células solares (fotovoltaicas), deve-se haver um ótimo de *band gap*. Valor de *band gap* mais elevado produzirá um potencial elétrico maior, no entanto, a absorção de radiação solar será menor, com uma corrente elétrica produzida também menor.²⁹

Quanto ao desenvolvimento de novos equipamentos, tanto para o consumo quanto para a geração de energia elétrica, uma das alternativas bastante promissoras e recentes é o emprego de materiais orgânicos, especialmente os polímeros conjugados semicondutores, podem ser utilizados na criação de dispositivos que possibilitem a captação de energia solar para a geração de energia, como por exemplo, as células fotovoltaicas orgânicas (OPVC's).²

Do ponto de vista de implementação, os polímeros semicondutores oferecem uma alternativa de custo reduzido, relativa facilidade de produção dos polímeros, grande disponibilidade de seus monômeros, bem como menor emprego de material de partida frente aos semicondutores inorgânicos cristalinos. Como desvantagens

dos polímeros semicondutores, encontram-se os efeitos de envelhecimento e degradação, por exemplo, quando expostos à água e gás oxigênio, problema ao qual até o presente momento não foi sanado. Outro problema das células fotovoltaicas que grande relevância é a menor eficiência em relação às células de semicondutores inorgânicos, enquanto para os polímeros semicondutores, a eficiência máxima até o momento é de 11%, para os inorgânicos, a eficiência pode atingir os valores máximos de 25% a 30%.²

Estruturalmente, a OPVC é composta de filmes orgânicos sobre um substrato inorgânico (ITO ou FTO), com contatos metálicos (Au, Al, Zn e Ag). Na OPVC, a luz incidente provoca o surgimento de cargas elétricas de sinal opostos, que sob a ação de um campo elétrico, ocorre o estabelecimento de uma diferença de potencial elétrico, nos contatos elétricos, permitindo que a célula fotovoltaica possa ser utilizada para alimentação de equipamentos e dispositivos.²

Além do *band gap*, outro parâmetro relevante para o emprego de polímeros semicondutores às células solares é a propriedade de adesão, isto é, a capacidade do material polimérico permanecer em contato com o substrato inorgânico. Se o material polimérico possuir pouca capacidade de aderência no substrato inorgânico, existe a possibilidade de ocorrência de desprendimento da camada polimérica ao mesmo, conseqüentemente levando ao estresse mecânico, comprometendo a integridade mecânica e desempenho da célula fotovoltaica.²⁹

No Caso da polianilina, devido à sua versatilidade, facilidade de emprego dos mais diversos tipos de materiais dopantes, e presença de conjugação ao longo da cadeia polimérica, torna-a um material orgânico semicondutor bastante promissor como constituinte de células solares^{30,31,32}.

Para o desenvolvimento de células solares, independente da natureza do material semicondutor, orgânico ou inorgânico, deve-se levar em consideração o espectro solar, uma vez que o princípio de funcionamento das células solares é o efeito fotovoltaico, tal como o efeito fotoelétrico, depende da absorção de fótons de radiação eletromagnética. Portanto, é necessário considerar o espectro de absorção e emissão do material semicondutor.³³

O espectro eletromagnético solar encontra-se majoritariamente na região do visível, isto é, a região com o comprimento de onda da faixa de 400 a 700 nm. Na

tabela 2, são apresentadas as distribuições de cada uma das faixas do espectro solar incidentes à Terra.

Tabela 2 – Valores percentuais correspondentes à incidência (%) de radiação solar (Terra).

λ (nm)	< 400 nm	400-800 nm	800-1000 nm	> 1000 nm
Distribuição (%)	7%	58%	14%	21%

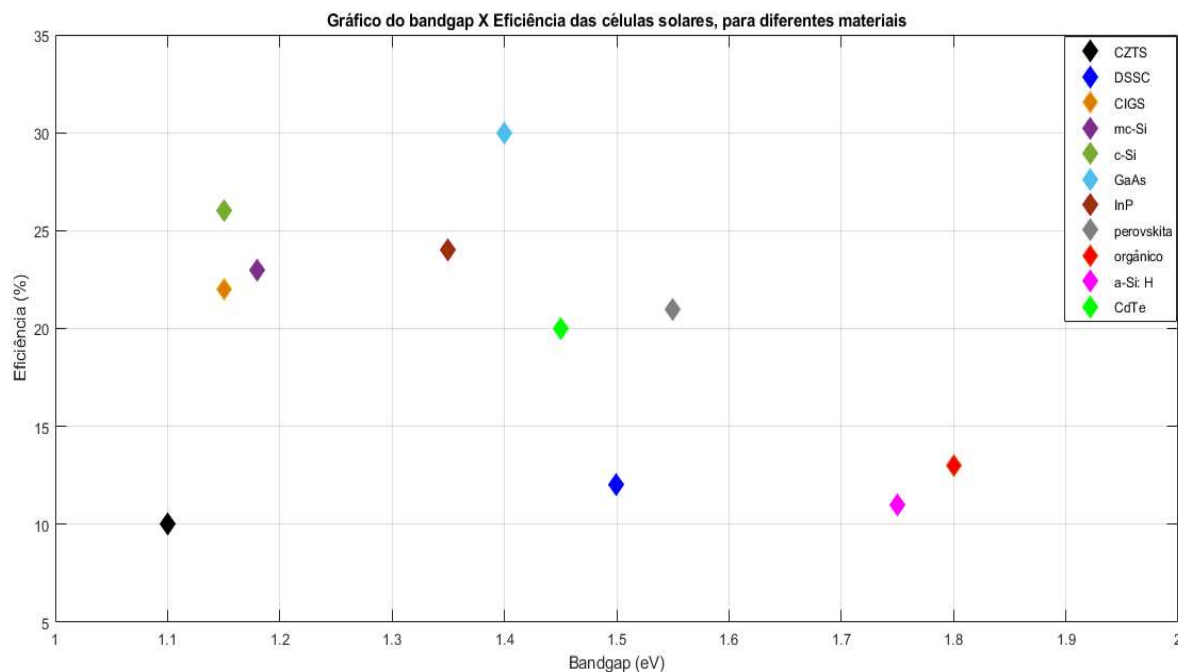
Fonte: Adaptado de MERRIGAN, 1975.³³

Para maximizar o aproveitamento da radiação solar incidente, é imperativo o desenvolvimento de materiais com o *band gap* proporcional à faixa espectral a ser absorvida, por dois motivos. Primeiro, o *band gap* corresponde à faixa espectral onde o efeito fotovoltaico deve ocorrer. Segundo motivo, se o *band gap* for pequeno demais, ocorrerá uma grande migração de portadores de carga elétrica, no entanto, parte dos portadores de carga será dissipada na forma de energia térmica. Portanto, é necessário haver um compromisso entre o *band gap* e o comprimento de onda máximo de absorção no comprimento de onda desejado.³³

O *band gap* está associado também aos efeitos térmicos. Existe uma relação proporcional entre *band gap* e a temperatura de operação de células solares. Quanto maior o *band gap*, maior a temperatura ótima de operação da célula solar.³³ Outras duas propriedades associadas ao *band gap* são o potencial elétrico gerado na célula solar e a corrente elétrica total gerada pela célula.

Na figura 7, são apresentados os valores de eficiência em células solares de diferentes semicondutores inorgânicos, havendo um máximo de 30 % de eficiência para o material GaAs, com um *band gap* de 1,4 eV. Para compostos orgânicos (losango vermelho), a eficiência máxima ficou em aproximadamente 13%, com um *band gap* de 1,8 eV. Valores de eficiência com células solares de polímeros semicondutores empregando a PANI:PSS chegam a 4,94%³² e em outra fonte, possuem eficiência indo de 1,8%, 4,2% chegando a 8,22%.³⁰

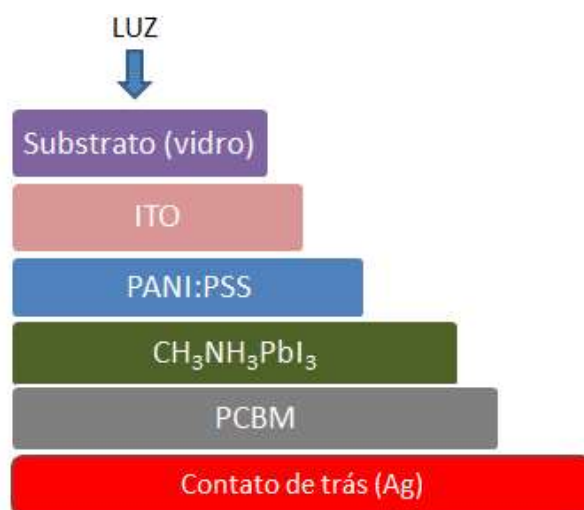
Figura 7 – Comparativo de eficiência máxima entre polímeros orgânicos vs compostos inorgânicos em células fotovoltaicas. O polímero orgânico (losango vermelho, localizado na região inferior direita) possui eficiência de 13%. O semiconductor inorgânico GaAs (losango azul claro) possui eficiência máxima em 30%. Os semicondutores inorgânicos, em sua maioria, possuem eficiência mais elevada frente aos semicondutores orgânicos poliméricos.



Fonte: Adaptado de SUTHERLAND, 2020.²⁹

Em células solares, a polianilina é empregada como camada-tampão (*buffer layer*), sendo essa uma facilitadora de transferência de carga às camadas ativas, possuindo como vantagem a estabilidade ambiental, térmica e boa condutividade elétrica. O caráter natural do *backbone* (cadeia principal) do polímero, bem como a dimensão dos íons o torna um intermediário entre condutores e isolantes, isto é, um material semiconductor³⁴. Na figura 8, tem-se a representação dos componentes de uma célula fotovoltaica.

Figura 8 – Estrutura de uma célula fotovoltaica composta por polímeros semicondutores.



Fonte: Adaptado de MOUSTAFA *et al*, 2023.³²

Também em geração de energia elétrica em células fotovoltaicas, a polianilina sulfonada (PANI:PSS) possui boa flexibilidade, produção de baixo custo, método de preparo relativamente simples, boa mobilidade de carga e, na literatura, a dopagem da polianilina (PANI) com PSS melhora suas propriedades em células solares, ao mesmo tempo, existe um ótimo de dopagem. O excesso de dopante afeta a condutividade elétrica e a mobilidade de carga, prejudicando-os. Um detalhe importante sobre o *band gap* da PANI:PSS em células solares como camada-tampão. Seu valor desejável deve ser de 1,2 eV. Na figura 8, tem-se a estrutura de uma célula solar empregando a PANI:PSS.³²

Em relação à figura 8, a célula solar está dividida em: Substrato (suporte): formado por vidro e ITO (óxido de índio-estanho), possui como objetivo servir de base de apoio aos filmes poliméricos¹; Camada-tampão: composta pela PANI:PSS^{32,35}, seu objetivo é facilitar a transferência de carga na célula solar, por meio da elevação de condutividade elétrica entre as camadas ativas; Camadas ativas: formadas por $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (perovskita) e PCBM ([6,6]-fenil- C_{61} -butirato de metila), ambos constituem a junção P-N (semicondutora), a qual produz potencial elétrico a partir da absorção de fóton da radiação eletromagnética incidente (efeito fotovoltaico)³²; Eletrodo de prata (Ag): cuja função é atuar como terminal de conexão elétrica com algum dispositivo externo.²

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Investigar as modificações induzidas por plasma frio na polianilina sulfonada, dopada com o ácido poli 4-estirenosulfônico (PANI:PSS) com foco na aplicação em camada-tampão (*buffer layer*) em células fotovoltaicas.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar a formação ou ruptura de ligações químicas das amostras, antes e após o tratamento com o plasma frio, mediante a técnica de espectroscopia IV por reflexão total atenuada (ATR);
- Avaliar o ângulo de contato (associado à molhabilidade e energia superficial), via goniometria;
- Avaliar o efeito da eletroerosão (*etching*) na superfície polimérica, por meio da análise da rugosidade por microscopia de força atômica (AFM);
- Avaliar a perda de massa das amostras tratadas com o plasma frio;
- Avaliar a variação de *band gap* do polímero semicondutor, através de espectrofotometria UV-Vis (via úmida e via seca) e por voltametria cíclica;
- Analisar as alterações de condutividade do polímero semicondutor, antes e após o tratamento por plasma frio, via espectroscopia eletroquímica de varredura de impedância (EIS).

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 Material de partida (PANI:PSS)

Foram obtidas 2 amostras de polianilina sulfonada, em pó, de locais distintos. A primeira amostra foi doada pelo Professor Thiago Ferreira da Conceição, do Laboratório de Materiais Poliméricos (POLIMAT) do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. A massa de material doado foi de 0,194 g.

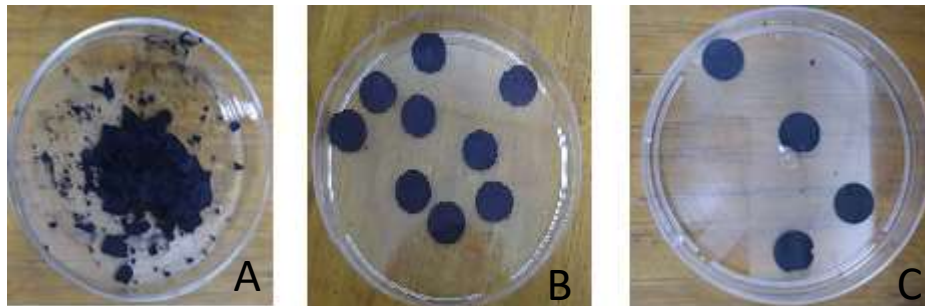
A segunda amostra foi obtida com o Professor Guilherme Barra, do Laboratório de Materiais (LABMat), do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. A massa da amostra doada foi de 2,932 g, também na forma em pó. As amostras são hidrossolúveis (devido ao caráter polar do polímero PSS), quebradiças e de coloração verde escuro.

Os gases utilizados para a formação do plasma foram a partir de dois cilindros, sendo um deles contendo oxigênio e o outro contendo argônio, sendo utilizados simultaneamente para formação da mistura gasosa, submetida à alta tensão elétrica, de modo a gerar o plasma. O cilindro de oxigênio é produzido pela *White Martins* e o cilindro de argônio, produzido pela *Air Liquide*, ambos com teor de pureza 99,999%.

4.2 Preparo das amostras

A partir das amostras obtidas, as mesmas foram preparadas na Central de Análises do Departamento de Química (QMC/UFSC), na forma de pastilhas, em prensa hidráulica, da fabricante *Specac*, em que as amostras em pó foram submetidas a uma pressão de 10 bar. Foram produzidas ao todo 16 pastilhas, de $12,00 \pm 0,62$ mm de diâmetro, espessura de $0,699 \pm 0,022$ mm e massa média de $0,037 \pm 0,005$ g. Na figura 9, são apresentadas as amostras, na forma de pó (A) e na forma de pastilhas (B e C), para a condução das atividades do trabalho de conclusão de curso.

Figura 9 – Amostras da PANI:PSS obtidas (A – amostras obtidas em pó, no Laboratório de Materiais – LABMat. B – Produção das pastilhas, a partir do pó, na Central de Análises (Departamento de Química). C – Pastilhas obtidas com o Professor Thiago Ferreira da Conceição, no Laboratório de Materiais Polímeros – POLIMAT).



Fonte: Autor, 2024.

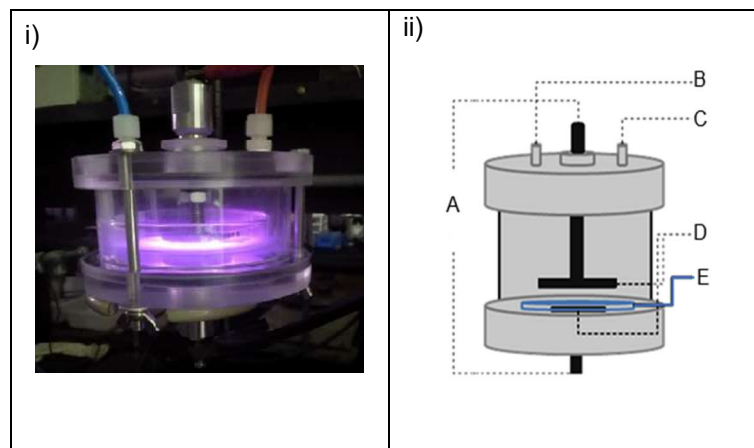
A partir das pastilhas produzidas, algumas amostras foram expostas ao reator de plasma, a fim de investigar mudanças nas propriedades físico-químicas.

4.3 Equipamentos e parâmetros utilizados para o tratamento das amostras

4.3.1 Reator de plasma de *descarga de barreira dielétrica* (DBD)

Para a modificação superficial das amostras, na forma de pastilhas, empregou-se o reator de plasma frio DBD, desenvolvido anteriormente pelo grupo de pesquisa. No reator de plasma, os eletrodos são submetidos a uma diferença de potencial elétrico da ordem de centenas a alguns milhares de Volts, em ambiente de baixa pressão interna. Nesta configuração, existe uma alta impedância, produzindo uma baixa corrente elétrica no plasma e consequentemente baixa potência resultante. Neste ambiente de pressão reduzida, há fluxo de gás, onde este é ionizado formando o plasma. O reator cilíndrico de poliacrílico foi projetado para operar em regime DBD em pressão reduzida e atmosfera controlada, apresentado na figura 10.

Figura 10 – Reator de plasma DBD. i) Foto do reator. ii) Esquema do reator: A – Conexão à fonte de alta tensão (20 – 25 kV). B – Entrada de gás. C – Vácuo. D - Eletrodos. E – Dielétrico.



Fonte: Felix, 2017.²¹

Na tabela 3 são apresentados em detalhes os parâmetros utilizados de vazão de argônio + oxigênio, pressão interna do reator e tensão aplicada no tratamento das amostras (pastilhas). O nível de tensão (potencial elétrico) não está ilustrado em medida de potencial elétrico, e sim seu valor correspondente a uma escala de 0-12, em que 0 representa o reator desligado e 12 seu potencial elétrico máximo.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados para o tratamento das amostras com o plasma frio.

Amostra (pastilha)	Potencial elétrico aplicado (0 - 12)	FLUXO Ar (L min ⁻¹)	FLUXO O ₂ (L min ⁻¹)	Pressão interna no reator (PSI)	Tempo de exposição (por face) (min)
1	-	-	-	-	-
2	4,5	1,0	0,5	- 25	15
3	4,5	1,0	0,5	- 25	30

Fonte: Autor, 2024.

4.3.2. Fonte de alimentação e periféricos

A fonte de alimentação é a responsável pela geração da descarga de plasma frio em ambiente de experimentação controlada. Neste trabalho foi utilizada uma fonte da marca OTTO (Palhoça, SC), que opera em CA (corrente alternada), de até 25 kV de tensão elétrica e operando na frequência da rede elétrica (60 Hz), podendo fornecer uma potência de 10 W na geometria do reator apresentado na figura 10. Além da fonte, uma bomba de vácuo da marca PRISMATEC, modelo 121, cilindros

de argônio e oxigênio, bem como fluxímetro, foram empregados para a execução dos experimentos.

4.3.3 Parâmetros utilizados para o tratamento das amostras

Para a realização de cada uma das análises, foram tratadas 2 amostras no reator, em forma de pastilhas, à exceção da técnica por ATR (reflectância total atenuada), ao qual foi tratada somente 1 amostra, durante o intervalo de 30 minutos (por face). Isto é, a técnica por ATR empregou duas amostras ao todo. Tal fato ocorreu devido a pouca quantidade de amostra inicial para o projeto e por ter sido a primeira técnica experimental realizada. O objetivo da técnica por ATR foi verificar as alterações nas amostras antes e após o plasma, e pelo resultado do ATR, concluir sobre a viabilidade em manter o material PANI:PSS ou utilizar outro polímero semicondutor ao longo do desenvolvimento do projeto.

O posicionamento das amostras no interior do reator deu-se pelo emprego de placa de Petri, de 100 mm de diâmetro, com auxílio de pinça e lamínula. Feito isso, ajustaram-se os fluxos de gás (argônio e oxigênio) e ligou-se a bomba de vácuo. Ao término do tempo de tratamento por plasma à face superior da amostra, inverteu-se a face da mesma e repetiu-se o procedimento mais uma vez.

4.4 Técnicas, equipamentos utilizados e preparo de amostras para as análises

A seguir são apresentadas as técnicas utilizadas para investigar as modificações da polianilina sulfonada (PANI:PSS), com e sem o tratamento das amostras por plasma frio, sendo elas em suas respectivas ordens ao longo do trabalho: a) análise por Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada (ATR); b) análise termogravimétrica (TGA) c) goniometria; d) microscopia de força atômica (AFM); e) perda de massa % das amostras pelo tratamento por plasma; f) análise por voltametria cíclica; g) espectrofotometria UV-Vis (via úmida e via seca); h) espectroscopia eletroquímica de varredura de impedância (EIS).

4.4.1 Análise por Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada (ATR)

A técnica de ATR é baseada no campo evanescente, sendo este a componente do campo elétrico da radiação eletromagnética correspondente à frequência do infravermelho, na qual a radiação eletromagnética geradora do campo evanescente sofre reflexão total dentro de um meio com alto índice de refração.

O padrão de alteração do campo evanescente, isto é, sua atenuação ao longo da extensão e espessura da amostra serve como variável para identificação da composição química da amostra.

O equipamento utilizado para a análise por ATR é do fabricante Bruker, modelo Alpha II, disponível na Central de Análises do Departamento de Química.

Para a análise via ATR, foram utilizadas duas amostras de polianilina sulfonada, na forma de pastilhas, em via seca, em que uma amostra analisada foi sem o tratamento com o plasma e a outra amostra após o tratamento com o plasma. As pastilhas foram posicionadas sobre o cristal do equipamento e presas pelo suporte do equipamento de análise, de modo que seus espectros pela técnica de ATR puderam ser determinados.

4.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Foi utilizado o equipamento TGA-50, da marca Shimadzu. A análise foi realizada utilizando massa de 8,45 mg de PANI:PSS em pó, em cadinho de platina, submetida à rampa de temperatura compreendendo à faixa de 25 °C a 800 °C, com incremento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo em 50 mL min⁻¹. O objetivo da análise foi observar a estabilidade térmica da PANI:PSS.

4.4.3 Goniometria

A análise por goniometria foi realizada na Central de Análises, do Departamento de Engenharia Química na Universidade Federal de Santa Catarina. O equipamento utilizado foi o goniômetro Ramé-hart Model 250.

A propriedade de adesão do polímero semicondutor pode ser analisada pela técnica de goniometria, isto é, através do ângulo de contato entre a superfície

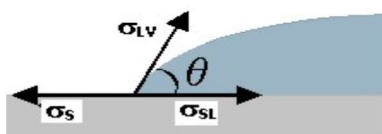
polimérica e o substrato inorgânico. O ângulo de contato está associado à energia superficial e a molhabilidade, isto é, o grau de afinidade entre um líquido e a superfície a qual ele está em contato, quanto menor o ângulo de contato entre o líquido e a superfície, maior a molhabilidade e maior a afinidade entre a interface líquido-sólido ou sólido-sólido (liefilicas entre si).³⁶

O ângulo de contato é um parâmetro importante para averiguar a capacidade de adesão da superfície polimérica com um dado substrato. Através do ângulo de contato, pode-se estimar a molhabilidade da superfície polimérica, Figura 11, consequentemente a energia interfacial, por meio da equação de *Young*, equação 1.³⁷

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV}\cos\theta \quad (1)$$

Onde θ é o ângulo de contato, e σ_{SV} , σ_{SL} e σ_{LV} são respectivamente a tensão superficial sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, em N m^{-1} . Por conveniência, o ângulo de contato é expresso em graus ($^{\circ}$).

Figura 11 - Ângulo de contato formado entre uma gota do líquido e o sólido.



Fonte: adaptada de AWAJA *et al*, 2009.³⁸

As medidas do ângulo de contato foram feitas, utilizando-se as amostras preparadas conforme a tabela 3, através de um goniômetro, depositando-se 5 μL de água destilada sobre cada uma das pastilhas, ajustando-se a ocular do goniômetro à linha base e observando o ângulo de contato de acordo com o contorno da gota.

A equação de Young não pode ser resolvida diretamente, pois para líquidos a tensão superficial pode ser medida diretamente usando um tensiômetro. No entanto a energia superficial de sólidos não pode ser medida diretamente e vários métodos indiretos foram desenvolvidos medindo-se o ângulo de contato usando líquidos de tensão superficial conhecido. Lembrando que existe uma relação direta entre a tensão superficial e a energia superficial. A tensão superficial é medida diretamente em líquidos e é dada em unidades de força multiplicada pelo comprimento mNm^{-1} e a energia superficial é dada em unidades de energia por área mJm^{-2} , onde $1\text{mNm}^{-1} = 1\text{mJm}^{-2}$.

Na análise por goniometria foram analisadas 3 amostras, a primeira amostra sem o plasma, a segunda após a exposição ao plasma por 15 minutos e a terceira amostra após exposição ao plasma por 30 minutos. Para a análise das amostras, gotejou-se o volume de 5 μ L de água deionizada à temperatura de 17 °C, de modo a verificar a alteração do ângulo de contato, conseqüentemente, a alteração da molhabilidade de cada das amostras.

4.4.4 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é útil para investigar a rugosidade superficial polimérica. Por meio da AFM podem-se averiguar as alterações morfológicas na superfície da polianilina sulfonada antes e após o tratamento com o plasma, possuindo resolução superior à microscopia eletrônica de varredura (MEV). O equipamento utilizado foi o Nanosurf FLEX AFM, operando no modo de varredura por contato, a uma taxa de varredura de 1 Hz, com resolução de imagem de 512 x 512 pixels. Seu modo de operação O equipamento está disponível no Laboratório de Sistemas Anisotrópicos (LSA) da UFSC.²¹

4.4.5 Avaliação da perda de massa de amostras após o tratamento por plasma

No trabalho desenvolvido foi também realizada a pesagem das amostras (pastilhas) antes e após o tratamento por plasma.

O objetivo foi servir para estimar o percentual de perda de massa das amostras de modo a obter uma informação adicional sobre o efeito de eletroerosão (*etching*).

Para a pesagem das amostras, de modo a verificar a perda de massa por *etching*, foi utilizada uma balança de 3 casas decimais, do fabricante *Katashi*.

4.4.6 Voltametria cíclica

Para a determinação dos potenciais referentes aos orbitais HOMO (π), isto é, a banda de valência e LUMO (π^*), a banda de condução, foram utilizadas 3 amostras de polianilina sulfonada, tratadas conforme descrito na tabela 3. A partir

das amostras, foram preparadas três soluções, correspondendo as amostras 1, 2 e 3, a partir da solubilização de 2 miligramas de amostra em um volume de 1 mL de água ultrapura (UP) em frasco Eppendorf, sob agitação ultrassônica, durante 10 minutos.

Para cada análise foi transferido, de 3 μL de solução, a partir do frasco Eppendorf, para o eletrodo de trabalho, sendo este último acondicionado em suporte e levado à estufa para aquecimento à uma temperatura de 45 °C, a fim de ocorrer evaporação do solvente (água ultrapura) e permitir a formação de um filme polimérico sobre o eletrodo.

Após a secagem do filme sobre o eletrodo de trabalho, adicionou-se 3 μL da solução de náfion 0,15%, sobre o filme de PANI:PSS depositado anteriormente no eletrodo de trabalho. A solução de náfion 0,30% foi feita a partir da diluição de 30 μL da solução mãe náfion 0,30% em 30 μL de água UP. Após a adição do náfion ao eletrodo de trabalho, este foi levado à estufa para secagem e deposição do filme sobre o filme anterior. A varredura de potencial elétrico foi realizada entre o intervalo de -0,2 Volts a 0,7 Volts, em 5 mL de solução NaCl 0,1 M. Foram utilizados eletrodo de referência do tipo Ag/AgCl, eletrodo de trabalho de carbono vítreo (GCE) e contraeletrodo de platina.²⁵

O objetivo do filme de náfion foi servir como uma camada de proteção ao filme PANI:PSS durante à análise de voltametria cíclica, evitando que a blenda PANI:PSS sofresse lixiviação pela solução, uma vez que é hidrofílica. Outro motivo pelo emprego do náfion é que se trata de um polímero que não produz sinal para a obtenção dos voltamogramas, não interferindo nas análises.

A voltametria cíclica foi realizada para as seguintes velocidades de varredura, em mV s^{-1} : 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 e 200.

A análise da amostra foi realizada no laboratório Ampère – Laboratório de Plataformas Eletroquímicas, de supervisão da Professora Cristiane Jost. Para a realização da voltametria cíclica, foi utilizado o potenciostato PalmSens.

4.4.7 Espectrofotometria UV-Vis

4.4.7.1 UV-Vis em via úmida

A análise por espectrofotometria UV-Vis em via úmida foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, tendo por objetivo a investigação de alteração do *band gap* do polímero, a partir do deslocamento do máximo de absorção entre a amostra sem o tratamento por plasma e as amostras tratadas pelo plasma. Para tal, foram preparadas três soluções-estoques, diluindo-se 3 mg de PANI:PSS, preparadas conforme a tabela 3, em 10 mL de água deionizada. A água deionizada foi obtida no Laboratório 214, no Departamento de Química, por osmose reversa. Após a diluição da PANI:PSS em água deionizada, ajustou-se o pH da solução em 10. Para tal, foi realizado gotejamento de solução de NH_4OH 1,5 mol L^{-1} à solução-estoque de PANI:PSS até atingir o pH desejado.

O preparo das soluções-estoque de PANI:PSS ocorreu mediante agitação magnética, em um béquer de 40 mL, sob a temperatura de 60 °C, durante o intervalo de tempo de 1 hora. Através da variação do comprimento de onda máximo de absorção, pôde-se estimar o *band gap*, isto é, a variação da barreira de potencial energético entre os orbitais HOMO e LUMO (equivalente às bandas de valência e condução dos semicondutores inorgânicos). Havendo alteração do *band gap*, há alteração da condutividade elétrica do material, de modo que quanto menor o *band gap*, maior a condutividade elétrica.

A partir do comprimento de onda de absorção máxima (λ_{max}), pode-se inferir sobre a alteração do *band gap*, isto é, a barreira de potencial (energia) relacionada à transição da banda $\pi \rightarrow \pi^*$.

A análise foi realizada utilizando-se alíquotas de 3 mL de cada solução-estoque (3 mg PANI:PSS + 10 mL água deionizada + NH_4OH), em cubeta de quartzo, e realizando-se diluições conforme necessário para não haver saturação de leitura do espectrofotômetro.

O equipamento empregado para a análise foi o espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 35. A análise foi realizada para uma varredura com λ variando de 1100 nm a 190 nm.

4.4.7.2 UV-Vis em via seca

A análise por espectrofotometria UV-Vis em via seca foi realizada no Laboratório de Materiais (LABMAT), sob supervisão do Professor Guilherme Barra, do Departamento de Engenharia de Materiais. O equipamento empregado foi o espectrofotômetro Shimadzu UV-2600i utilizando o software LabSolutions UV-Vis, versão 1.14.

Foram utilizadas 3 amostras na forma de pastilhas, preparadas conforme a tabela 3. Os espectros de refletância vs. comprimento de onda permitem avaliar a alteração do *band gap* do PANI:PSS sem a necessidade de dissolver a amostra.

Após a obtenção dos valores de reflectância, os mesmos foram convertidos em absorbância, utilizando a função de *Kulbeka-Munk* apresentada na equação (2), sendo R a reflectância, em valor absoluto. Uma vez que os valores de absorbância foram determinados, pela função F(R), os valores de *band gap* puderam ser calculados para as 3 amostras, através da equação (2)³⁹. Quanto aos parâmetros da equação (3), E_g é a energia do *band gap* (em elétrons-Volt, eV), A é uma constante, hv é a energia do fóton, em eV, m é o tipo de transição do *band gap*, direta ou indireta. Para uma transição indireta, m = 0,5 para uma transição direta, m = 2.

$$F(R) = \frac{(1-R^2)}{2R} \quad (2)$$

$$[F(R)hv] = A(hv - E_g)^m \quad (3)$$

A equação (3) pode ser reescrita da seguinte forma, tanto para transição direta (4), quanto para uma transição indireta (5):

$$[F(R)hv]^{1/2} = A^{1/2}(hv - E_g) \quad (4)$$

$$[F(R)hv]^2 = A^2(hv - E_g) \quad (5)$$

A solução da equação (3) para o cálculo do *band gap* é resolvida a partir dos gráficos gerados pelas funções $[F(R)hv]^2$ e $[F(R)hv]^{1/2}$ em função de hv. Traça-se uma reta interceptando simultaneamente as curvas geradas e a reta x (correspondente ao hv) no ponto que y = 0.³⁹

4.4.8 Análise de Espectroscopia Eletroquímica de Varredura e Impedância (EIS)

O comportamento elétrico foi determinado em relação à impedância, e consequentemente, da condutividade elétrica das amostras analisadas, com e sem tratamento por plasma frio conforme descrito na tabela 3. Foram preparadas 3 soluções, cada uma a partir da dissolução de 2 mg de amostra em 1 mL de água ultrapura e colocadas sob agitação em banho ultrassônico.

Para cada análise realizada, foram gotejados 3 µL de solução de amostra sobre o eletrodo de trabalho, este foi submetido à estufa para secagem, à temperatura de 45 °C e depositado 3 µL de solução náfion 0,15% sobre o mesmo eletrodo, realizada nova secagem e por último, posicionado ao béquer onde há solução de 1,25 mL de KCl 0,1 M + 0,010 M de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, avolumada com 3,75 mL de água UP, totalizando uma solução de 5 mL.

Para o EIS, foi utilizado um potencial elétrico de amplitude de 10 mV (RMS), com frequência de varredura de 100 KHz a 0,01 Hz.

A análise por EIS também foi realizada no laboratório Ampère. Os eletrodos utilizados foram os mesmos para a voltametria cíclica. O equipamento empregado foi o Metrohm Dropsens.

Na tabela 4, são informadas as análises realizadas, a quantidade de amostras empregadas, e se as análises foram realizadas em via úmida ou via seca.

Tabela 4 – Quantidade e tipos de amostras para cada uma das análises realizadas.

Análise	Total de Amostras Empregadas	Amostras Por Análise	Via
ATR / UV-Vis/ Voltametria Cíclica /EIS/	3	2 (ATR)	Seca
		3 (Demais)	Úmida
UV-Vis	3		Seca
Goniometria	3		Seca
AFM	3		Seca

Fonte: Autor, 2024.

4.5 Softwares Utilizados pelo Autor

Para tratamento dos dados experimentais, foi utilizado o MATLAB 2018 (64-bit). Para o desenho das moléculas, foi utilizado o software ChemDraw 17.0.

4.6 Segurança do Laboratório

No laboratório 214, no Departamento de Química, os equipamentos de geração de plasma operam sob alta tensão. Para o manuseio dos equipamentos, foi realizado treinamento. Para o material de trabalho, isto é, a polianilina sulfonada (PANI:PSS), não houve resíduos oriundos da síntese, uma vez que toda a execução do projeto deu-se com o polímero prontamente disponível, os riscos e cuidados associados aos reagentes e subprodutos da reação de polimerização e dopagem tornam-se inexistentes. Deve-se, porém, haver cuidado em armazenar a amostra utilizada, tanto na forma sólida quanto em solução, em embalagens apropriadas e devidamente rotuladas para posterior descarte. O descarte deve ser realizado por incineração.

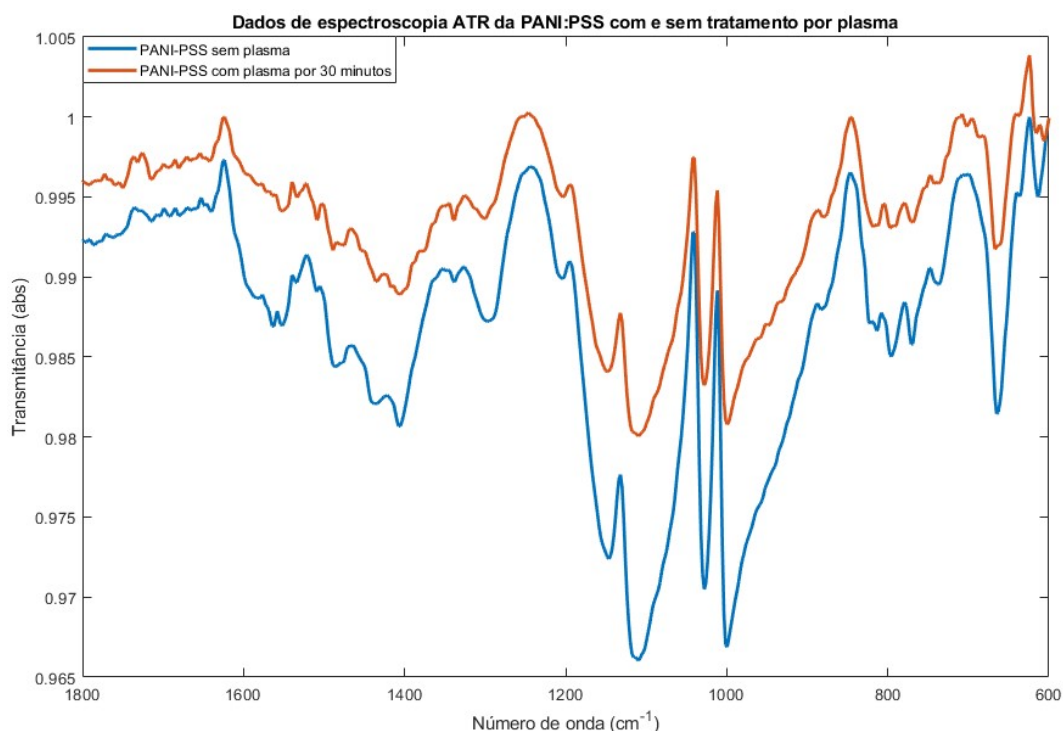
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise de Espectroscopia por Reflexão Total Atenuada (ATR)

A figura 12 mostra os espectros da análise de infravermelho pela técnica ATR para a polianilina sulfonada (PANI:PSS), obtida no POLIMAT, sem o tratamento por plasma frio e a polianilina sulfonada após a exposição ao plasma durante 30 minutos.

Os espectros mostram mudanças na amostra após a exposição ao plasma, para os números de onda (ν') associados ao tipo de vibração, conforme apresentados na tabela 5.

Figura 12 – Comparativo do ATR para a PANI:PSS com exposição ao plasma (vermelho) e sem exposição ao plasma (azul), correspondendo à faixa entre 600 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} .



Fonte:

Fonte Autor, 2024.

Tabela 5 –Variação das bandas espectrais por ATR para a amostra obtida no POLIMAT após o tratamento por plasma frio.

ν' (cm^{-1})	Alterações nas bandas entre amostra tratada por plasma e amostra sem tratamento.
614	ν C-SO ₃
665	ν C-S e/ou S-O
950	O-H
1413	C-H
1560	δ C=C (aromático)
1725	C=O (aldeído ou cetona)

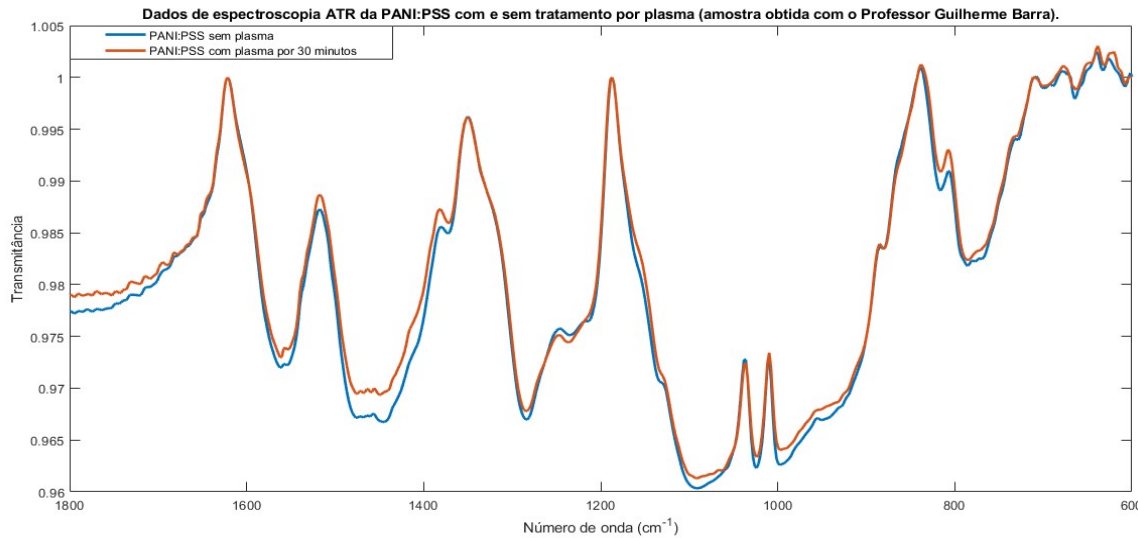
Fonte: ZIMMERMANN, 2019.⁸

A partir dos espectros de infravermelho (IV) obtido pela técnica de ATR, ilustrados na figura 12, pode-se inferir que o plasma modificou a amostra. Pela modificação da banda correspondendo ao valor em 1725 cm^{-1} , pode-se constatar que o plasma induziu a formação do grupo C=O na PANI:PSS (figura 3). Os

números de onda de 614 cm^{-1} e 665 cm^{-1} correspondem aos grupos que conferem caráter polar à blenda PANI:PSS.

Para a segunda amostra de PANI:PSS (mais recente), obtida no LABMat, são apresentados os espectros comparativos da amostra com o tratamento por plasma e a amostra sem exposição ao plasma, apresentado na figura 13.

Figura 13 – Comparativo do ATR para a PANI:PSS com exposição ao plasma (vermelho) e sem exposição ao plasma (azul), correspondendo à faixa entre 600 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} , para a amostra obtida no LABMat.



Fonte: Autor, 2024.

Para os espectros obtidos, ocorreram mudanças na amostra após a exposição ao plasma, para os seguintes números de onda (ν') associados ao tipo de vibração, conforme apresentados na tabela 6.

Tabela 6 –Variação das bandas espectrais por ATR para a amostra PANI:PSS obtida no LABMat após o tratamento por plasma frio.

ν' (cm^{-1})	Alterações nas bandas das amostras
665	ν' C-S e/ou S-O
769	δ de N-H (fora do plano)
1083	ν' C-O (éter)
1222	ν' C-O (éster)
1732	ν C=O (aldeído ou cetona)

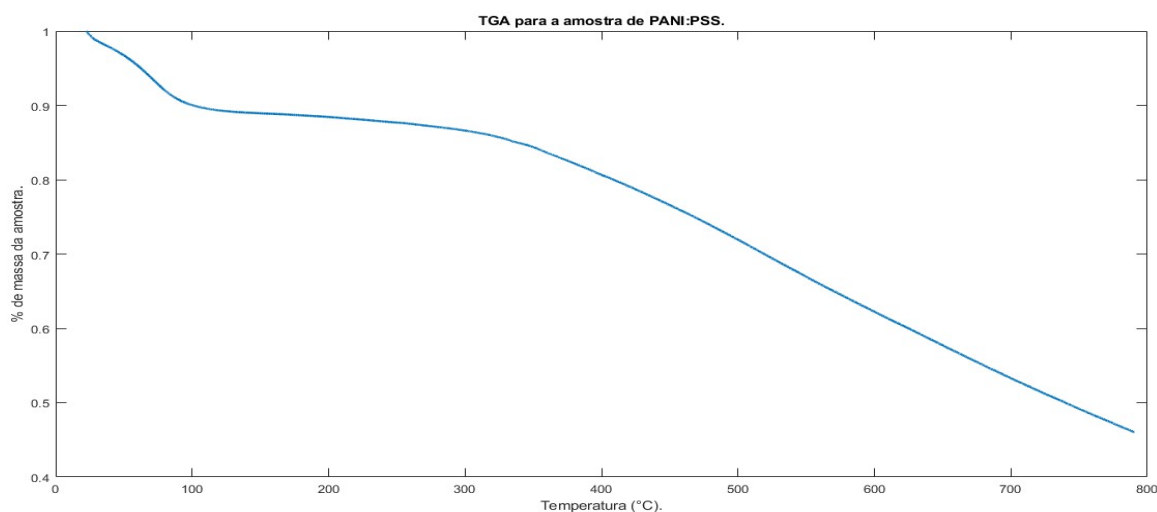
Fonte: ZIMMERMANN, 2019⁸; PAVIA, 2010.⁴⁰

A partir dos espectros de infravermelho (IV) obtido pela técnica de ATR, ilustrados na figura 14, a amostra obtida do laboratório LABMat sofreu modificações após a exposição ao plasma frio. Houve modificações nas bandas em 1083 cm^{-1} , 1222 cm^{-1} e 1732 cm^{-1} , sugerindo que o plasma formou ligações do tipo C=O e C-O (éter e éster) à PANI:PSS (figura 3), aumentando seu caráter polar.

5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A figura 14 mostra a curva obtida pela técnica de TGA, a partir da massa inicial de 6,845 mg de PANI:PSS.

Figura 14 – Curva obtida por análise termogravimétrica para PANI:PSS.



Fonte: Autor, 2024.

A região correspondente à faixa de temperatura entre $23,0\text{ °C}$ a 110 °C , na qual foi observada uma perda de massa de 10,41% em relação ao % de massa inicial (total) de amostra, está relacionada à evaporação de componentes voláteis, por exemplo, água adsorvida na superfície polimérica.⁴¹

Para a faixa de temperatura entre 110 °C a 345 °C observou-se uma variação de perda de massa em 4,92%. Na região entre 345 °C a 790 °C , a massa de amostra decresce linearmente com a temperatura, indicando que nesta faixa de temperatura ocorre decomposição térmica irreversível.

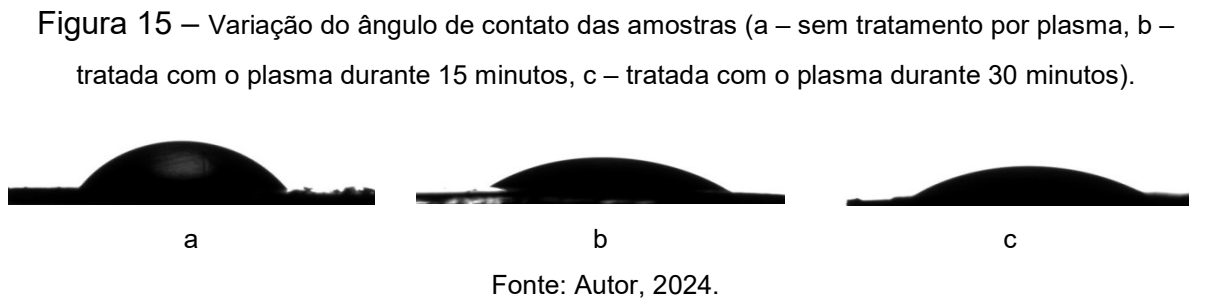
É possível afirmar a partir da curva obtida, na figura 14, que o material PANI:PSS possui estabilidade térmica até a temperatura de 345 °C . Na literatura, há

estudos no qual foi verificado que a PANI:PSS é termicamente estável até 370 °C ⁴², podendo ser termicamente estável até 450 °C.³¹

Para o valor final de 790 °C foi verificada a perda de massa em 53,97%, em relação à massa total de amostra, correspondendo aproximadamente à metade da massa de amostra original, sendo este um comportamento típico de blendas, copolímeros e compósitos⁴¹. A partir do resultado obtido por TGA, pode-se afirmar que a PANI:PSS é uma blenda polimérica.

5.3 Análise por Goniometria

A figura 15 mostra as fotografias obtidas pela análise de goniometria, para cada uma das amostras; sem tratamento (a) e 15 min (b) e 30 min (c) de exposição ao plasma, respectivamente.



Na tabela 7, são mostrados os valores dos ângulos de contato (θ), em graus ($^{\circ}$), com seus respectivos desvios médios para as três amostras. Os valores do ângulo de contato são os valores médios, previamente calculados pelo equipamento empregado.

Tabela 7 – Ângulo de contato em função do tempo de exposição ao plasma: PANI:PSS.

Amostra	Tempo de exposição ao plasma (min)	θ ($^{\circ}$)
1	-	$54,86 \pm 0,05$
2	15	$28,98 \pm 0,02$
3	30	$22,79 \pm 0,02$

Fonte: Autor, 2024.

O aumento do tempo de exposição ao plasma contribuiu para a redução do ângulo de contato, ocorrendo uma variação expressiva entre a amostra sem tratamento por plasma e a amostra tratada durante o intervalo de 15 minutos. A redução do ângulo de contato é um indicador de que a superfície polimérica tratada com o plasma sofreu modificação superficial, por conta da formação e rompimento de ligações químicas, oriunda da interação de espécies quimicamente geradas entre o plasma (pela própria composição química do plasma) e a superfície do polímero, tornando a superfície polimérica mais polar.

Alec *et al.*⁴³ submeteram ao tratamento por plasma frio de DBD, amostras de polianilina e polianilina sulfonada. Para a polianilina, após 600 s de exposição ao plasma, o ângulo de contato decaiu de $\theta = 73 \pm 6^\circ$ para $\theta = 61 \pm 8^\circ$. A polianilina sulfonada apresentou maior decaimento, apresentando ângulo de contato $\theta = 42 \pm 6^\circ$ após 600 s, demonstrando que o grupo funcional $-\text{SO}_3\text{H}$ pode estar influenciando nas propriedades químicas e elétricas na superfície polimérica, no pós-plasma.

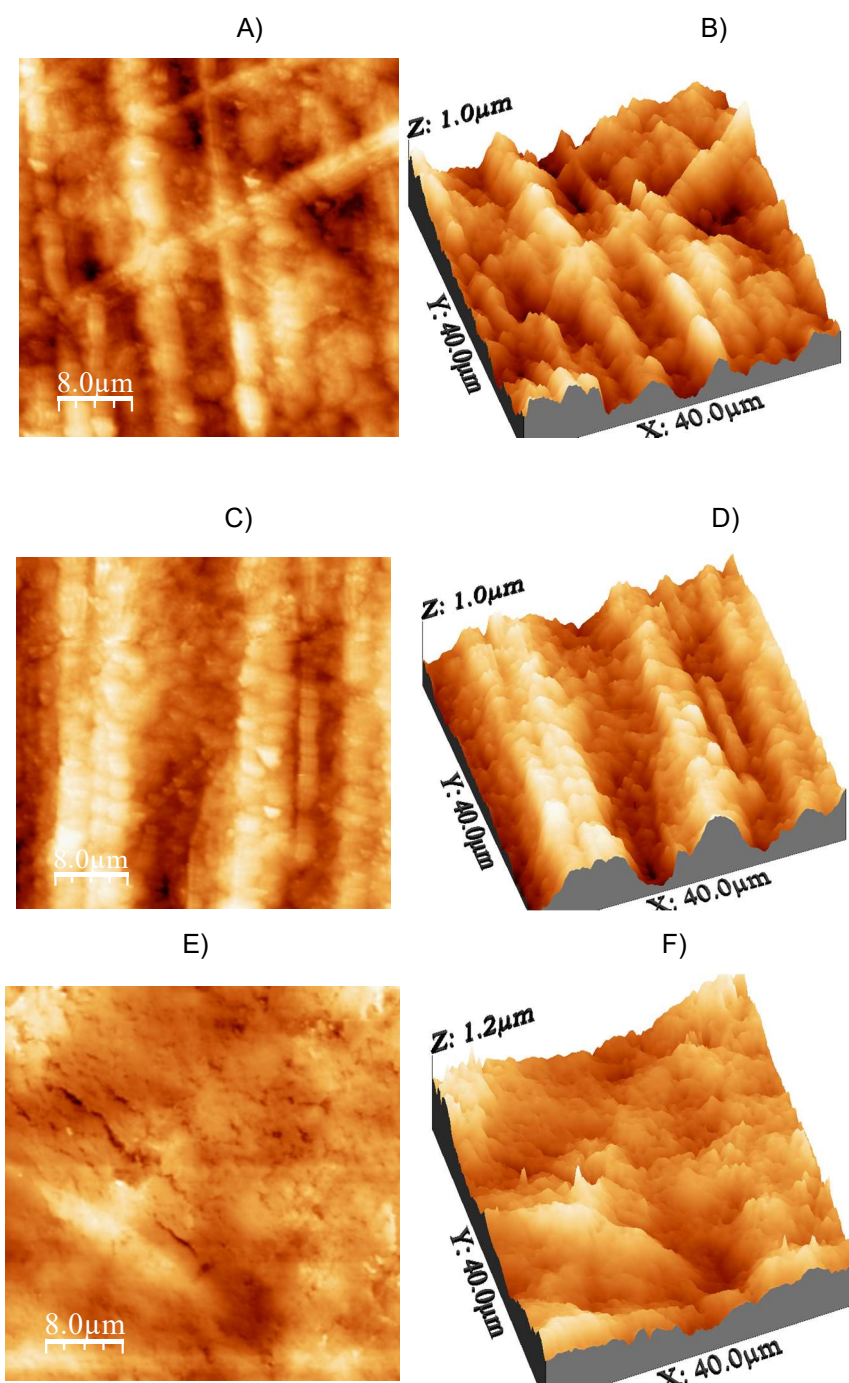
5.4 Análise por Microscopia de Força Atômica (AFM)

A partir do preparo das amostras, conforme a tabela 3, foram obtidas 3 imagens, apresentadas na figura 16, com as rugosidades médias (RMS) em 170,3 nm; 187,6 nm e 146 nm, respectivamente às amostras 1, 2 e 3.

A análise de AFM mostra o efeito de eletroerosão (*etching*) causado pelo plasma na superfície do material polimérico, ao longo do tempo de exposição, sendo a eletroerosão importante para avaliar as propriedades de adesão, hidrofobicidade/hidrofilicidade, resistência à erosão e o grau de cristalinidade²¹, este último sendo também importante em polímeros semicondutores, pois está associado à mobilidade de cargas e consequentemente à condutividade elétrica².

Em comparação aos resultados da PANI:PSS, foi encontrada na literatura um estudo sobre a evolução da rugosidade, em que um conjunto de polímeros foram tratados com o plasma de argônio e oxigênio, dentre eles o polietileno de alta densidade (PEAD), o poliéter-éter-cetona (PEEK), polipropileno (PP) e o nylon/poliamida (PA6.6).⁴⁴

Figura 16 – Imagens obtidas pela técnica de AFM. A) Análise da rugosidade por AFM da PANI:PSS sem o tratamento por plasma (esquerda). B) Imagem tridimensional gerada pela amostra sem tratamento plasma. C) Análise por AFM da amostra tratada por plasma durante 15 minutos (direita). D) Imagem tridimensional gerada pela amostra tratada por plasma durante 15 minutos (direita). E) Análise por AFM da amostra tratada por plasma durante 30 minutos. F) Imagem tridimensional gerada pela amostra tratada por plasma durante 30 minutos (direita).



Fonte: Autor, 2024.

O plasma remove por erosão, camadas finas da superfície de maneira a torná-la mais homogênea. Como se pode observar a amostra não tratada tem rugosidade 170 nm e após 15 minutos de exposição ao plasma aumentou para 187 nm e após 30 minutos diminuiu para 146 nm. O acréscimo de rugosidade sofrida pela amostra exposta ao plasma durante 15 minutos sugere que as regiões de menor rigidez física e que não sofreram ligação cruzada são erodidas primeiro, levando à formação de picos e vales. Em 30 min a rugosidade é menor do que da amostra não tratada, devido à eletroerosão (*etching*) dos sítios de maior dureza, tornando a superfície polimérica mais homogênea. Resultados similares foram observados por Felix, et al.⁴⁴

A variação de rugosidade apresentadas na figura 16 ilustram o processo de mudanças morfológicas com eliminação de fragmentos voláteis da PANI:PSS, ocorrendo concomitantemente, a despolimerização, oxidação, degradação e a formação de subprodutos, entre eles o CO₂, CO e H₂O.⁴⁴

5.5 Perdas de massa das amostras tratadas pelo plasma

A tabela 8 apresenta as variações de massa observadas para algumas amostras após exposição ao plasma e após a submissão às correspondentes análises.

A perda percentual média de massa em relação às amostras antes da exposição ao plasma foi de $8,89 \pm 0,77$ %, relacionadas à geração de produtos voláteis e pela própria erosão frente ao plasma. As análises de AFM mostram a variação da rugosidade que deve estar diretamente relacionada à perda de massa pela interação com os gases do plasma e diferença de pressão entre o interior e o exterior do reator, até mesmo por colisão com partículas eletricamente carregadas (elétrons, íons dos átomos e moléculas do plasma e fragmento de moléculas do material polimérico).

Tabela 8 - Valores de perdas de massa observadas para algumas amostras.

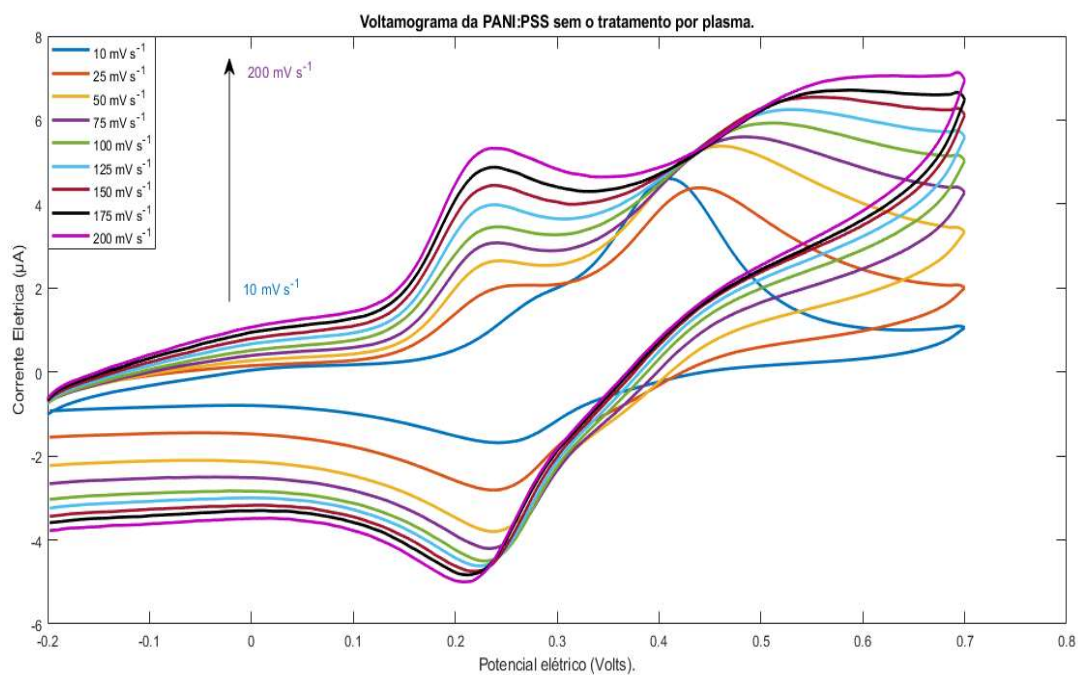
Análise	Amostra	Tempo exposição p/ face (min)	Massa antes do plasma (g)	Massa depois do plasma (g)	Massa perdida (g)
Goniometria	1	-	0,039	0,039	-
	2	15	0,029	0,025	0,004
	3	30	0,038	0,036	0,002
Voltametria Cíclica / EIS /Condutimetria	1	-	0,042	0,042	-
	2	15	0,029	0,027	0,002
	3	30	0,045	0,042	0,003
AFM	1	-	0,028	0,028	-
	2	15	0,045	0,042	0,003
	3	30	0,039	0,033	0,006

Fonte: Autor, 2024.

5.6 Análise por Voltametria Cíclica

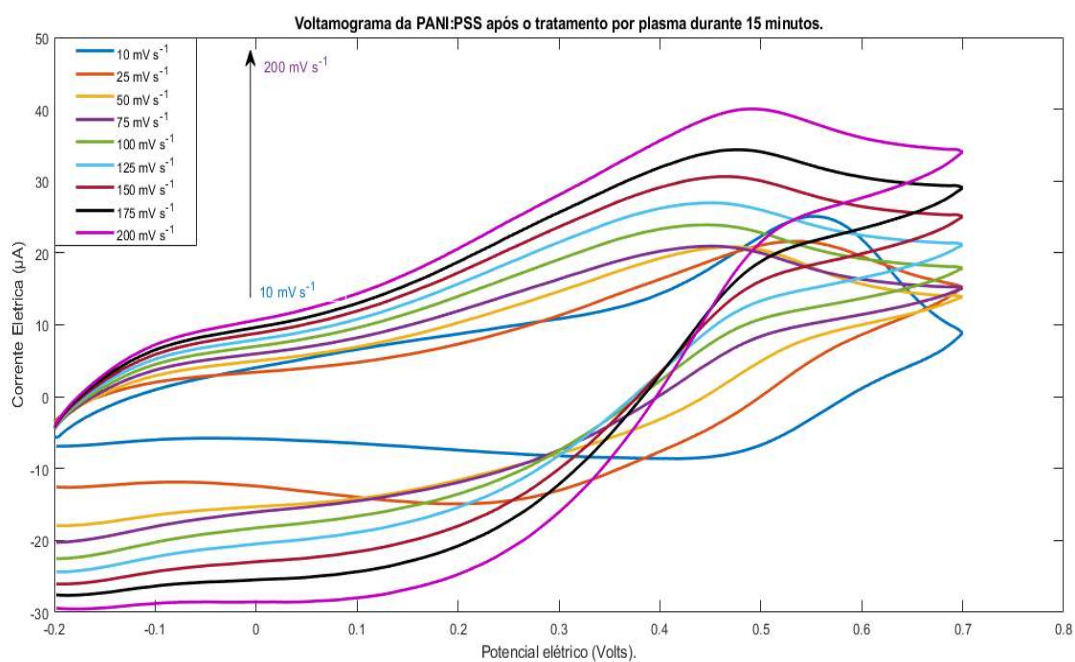
A partir dos parâmetros previamente definidos, na seção 4.4.2, foram obtidos 3 voltamogramas, referentes à PANI:PSS, apresentados nas figuras 17, 18 e 19, respectivamente.

Figura 17 – Voltamograma obtido para a PANI:PSS sem plasma.



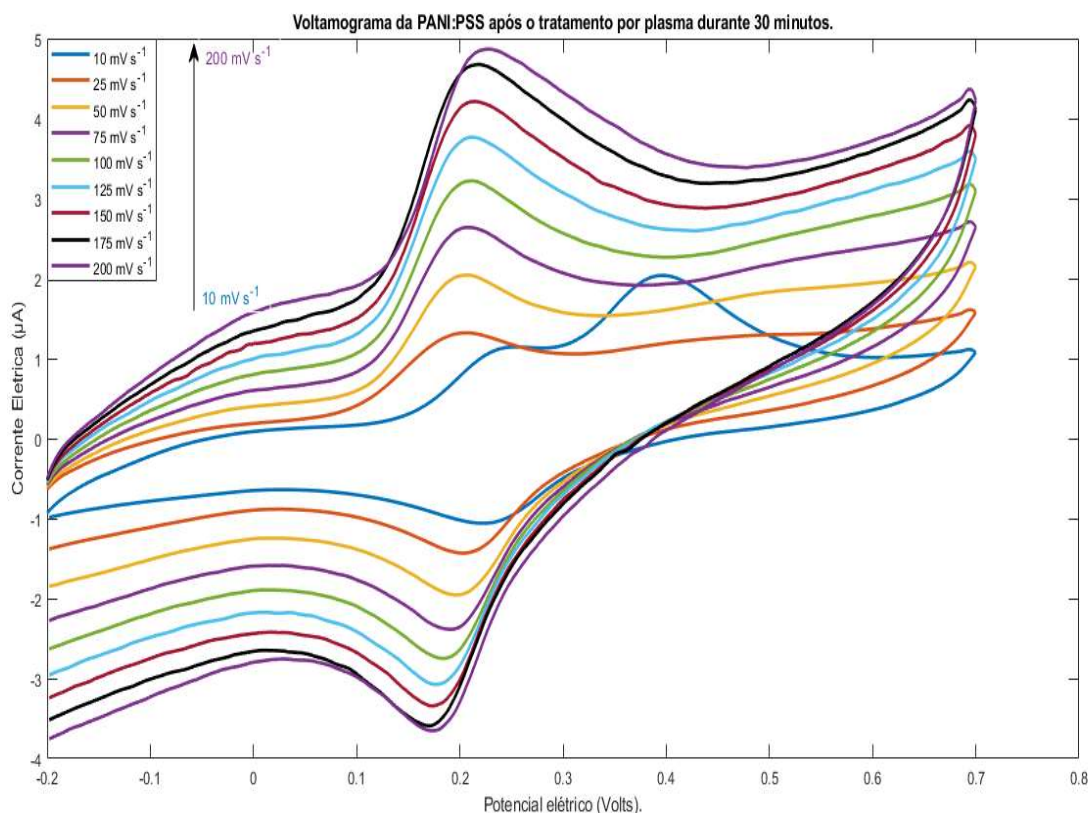
Fonte: Autor, 2024.

Figura 18 - Voltamograma obtido para a PANI:PSS tratada com plasma por 15 minutos.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 19 – Voltamograma obtido para a PANI:PSS tratada com plasma durante 30 minutos.



Fonte: Autor, 2024.

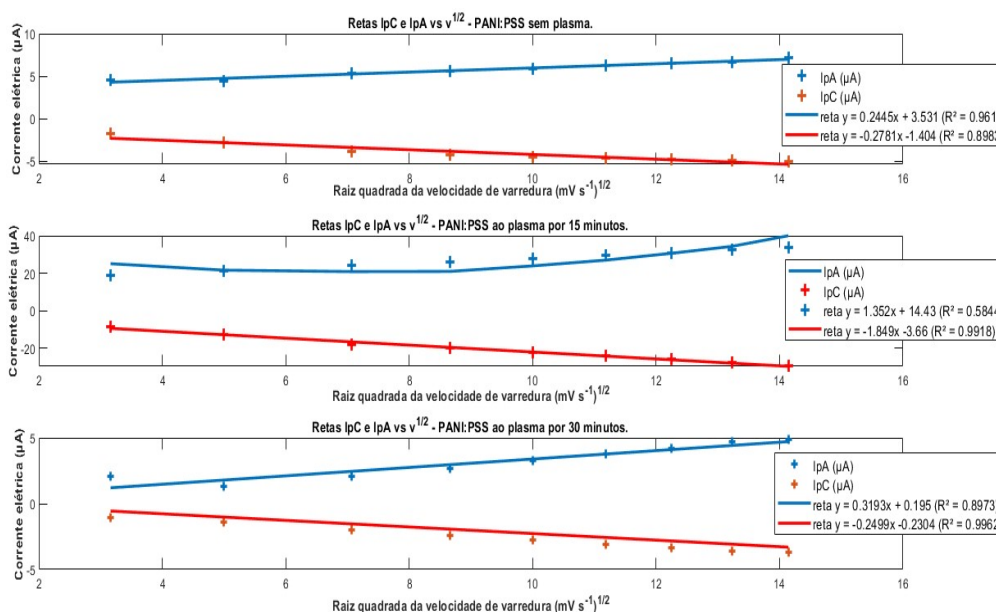
Para a amostra sem o tratamento por plasma, para a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , o potencial de oxidação ocorreu para $+0,462 \text{ V}$ e o potencial de redução foi detectado em $+0,238 \text{ V}$. Tais potenciais estão associados ao próprio estado redox da polianilina da blenda PANI:PSS, correspondendo à base de esmeraldina (oxidação ou desdopagem) e protonação da esmeraldina (dopagem). Os valores encontrados na literatura, para a mesma velocidade de varredura foram $+0,4 \text{ V}$ para o pico de oxidação (base de esmeraldina – parcialmente reduzida/oxidada) e $-0,18 \text{ V}$ (leucoesmeraldina – completamente reduzida) para a redução da PANI:PSS.⁴⁵ Para o pico de redução, foi encontrado aproximadamente $+0,2 \text{ V}$ e $+0,35 \text{ V}$ para a polianilina em solução tamponada em pH 3,5, para uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .⁴⁶

Para a PANI:PSS tratada com o plasma por 30 minutos, os picos de oxidação e redução se deslocaram para potenciais menores. Para a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , os picos de oxidação e redução ficaram nos potenciais de $+0,206 \text{ V}$ e $+0,198 \text{ V}$. Um valor de potencial de oxidação mais baixo está associado à maior facilidade de oxidação do material.⁴⁷

A tentativa de estimar os níveis de energia absolutos da banda de valência e banda de condução, via voltametria cíclica, a partir dos potenciais redox da PANI:PSS. Houve dificuldade de obter valores numéricos consistentes ao esperado, uma vez que na literatura, existem diferentes escalas⁴⁸. Também, até o momento, não foram encontrados os valores absolutos da banda de valência e banda de condução para a PANI:PSS, ainda que esse valor fosse estimado, não haveriam dados comparáveis.

A partir dos voltamogramas obtidos, para as amostras sem o tratamento por plasma e as amostra tratadas por plasma durante 15 minutos e 30 minutos respectivamente, foram obtidos os gráficos, apresentados na figura 20, da corrente de pico anódica e catódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. Os valores de R^2 , associado ao quadrado do coeficiente de correlação, obtidos para a equação da reta pelo método dos mínimos quadrados, para o gráfico a amostra sem plasma, I_pA vs. $v^{1/2}$, possui como valor 0,961, para o gráfico I_pC vs. $v^{1/2}$, o valor de R^2 foi 0,8983. Para a amostra tratada pelo plasma durante 30 minutos, o gráfico I_pA vs. $v^{1/2}$ possui R^2 no valor de 0,8973. Para o gráfico I_pC vs. $v^{1/2}$, seu valor R^2 é 0,9962, bastante próximos de 1, demonstrando que os processos redox apresentados pelos voltamogramas, para a primeira e terceira amostra, são reversíveis.

Figura 20 – Gráficos de I_pA e I_pC vs. $v^{1/2}$



Fonte: Autor, 2024.

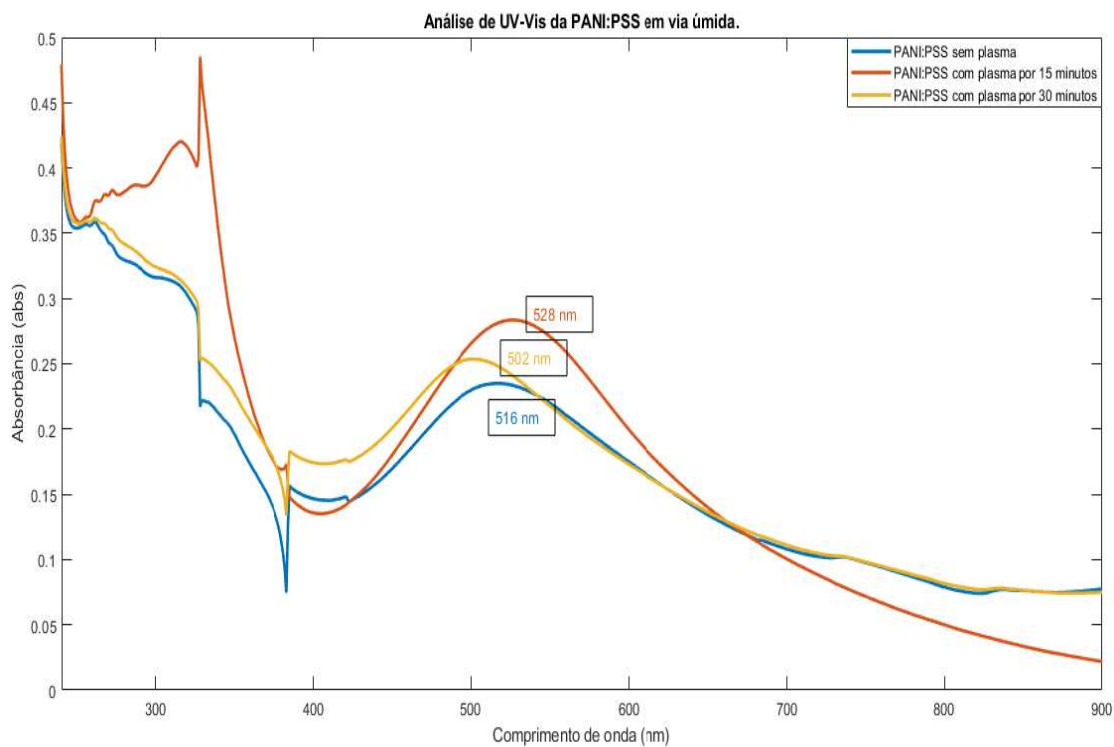
A reversibilidade é um fator crucial e desejável em dispositivos de armazenamento e geração de energia elétrica, uma vez que a reversibilidade de um processo redox é associada à capacidade de geração de corrente elétrica pelo dispositivo.⁴⁹

5.7 Análise de *Band gap* por Espectrofotometria UV-Vis

5.7.1 UV-Vis em via úmida

Para a espectrofotometria UV-Vis em via úmida, a análise foi realizada em pH ~10, de modo que a polianilina da PANI:PSS estivesse na forma de pernigranilina, seu estado mais oxidado, de modo a obter uma melhor visualização dos picos de absorção, especialmente na região compreendendo o λ na região compreendendo a faixa entre 500 a 530 nm, relacionada à banda $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis quinóides para as 3 amostras analisadas, apresentados na figura 21.

Figura 21 – Espectro de absorção no UV-Vis para a PANI:PSS.



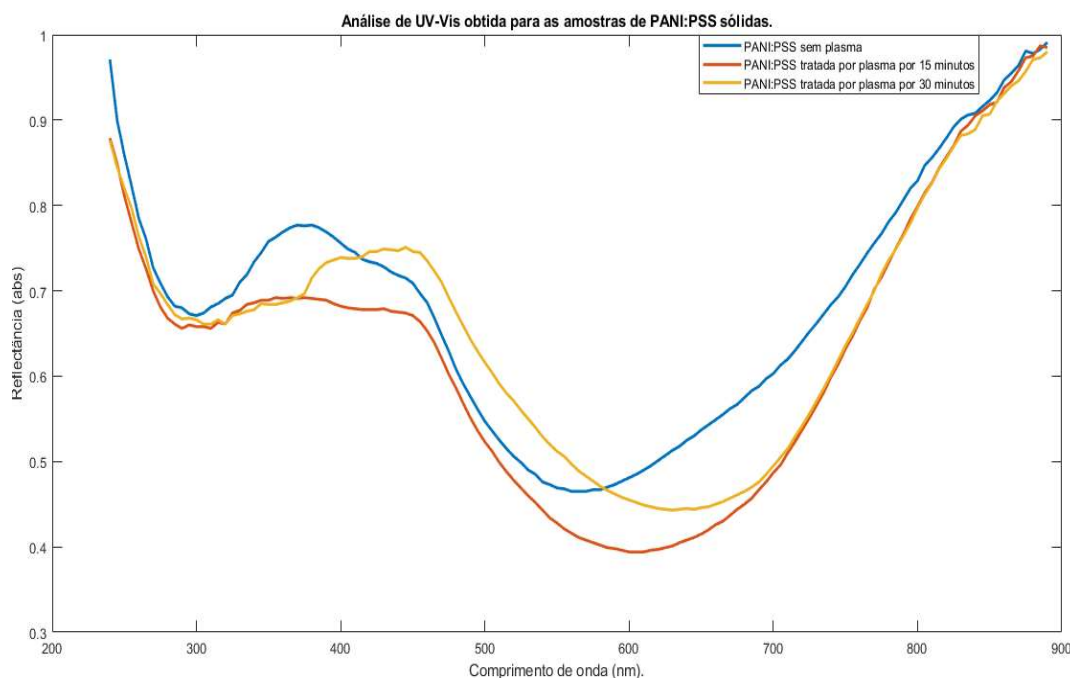
Fonte: Autor, 2024.

Houve deslocamentos nos máximos de absorção em relação à amostra sem o tratamento por plasma. Para a amostra tratada por plasma durante 30 minutos, houve deslocamento para $\lambda = 502$ nm, sendo menor que a amostra sem plasma, com $\lambda = 516$ nm, ou seja, a energia do *band gap* da amostra tratada com o plasma durante 30 minutos ficou maior do que as outras duas amostras, levando a uma menor condutividade elétrica. A amostra tratada com o plasma durante 15 minutos apresentou comprimento de onda mais elevado em relação à absorção, com $\lambda = 528$ nm, conseqüentemente menor o seu *band gap*.⁵⁰

5.7.2 UV-Vis em via seca

Os resultados das análises das amostras, realizados no LABMAT, no departamento de Engenharia de Materiais, foram apresentados em termos de reflectância (abs) em função do comprimento de onda, em nanômetros. Os resultados são apresentados na figura 22.

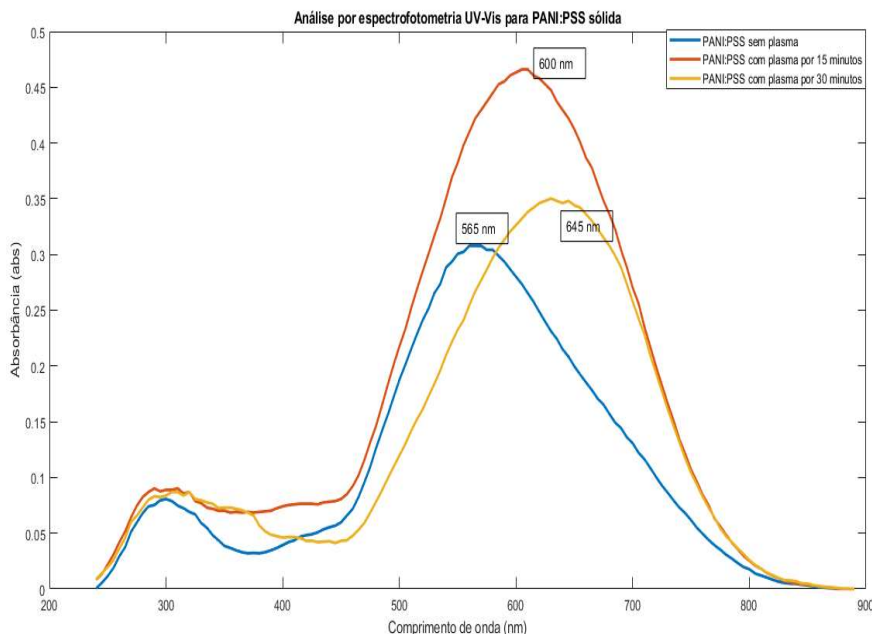
Figura 22 – Espectro UV-Vis obtido para as amostras PANI:PSS, a partir da reflectância vs. comprimento de onda.



Fonte: Autor, 2024.

A partir dos valores de reflectância, apresentado na figura 24, gerou-se o gráfico da absorbância, apresentado na figura 23.

Figura 23 – Espectro UV-Vis obtido para a PANI:PSS, na forma de pastilhas. (linha azul – sem exposição ao plasma, vermelha – 15 minutos de exposição ao plasma, amarela – 30 minutos de exposição ao plasma). A reflectância foi convertida em absorbância, a partir da função de Kulbeka-Munk.

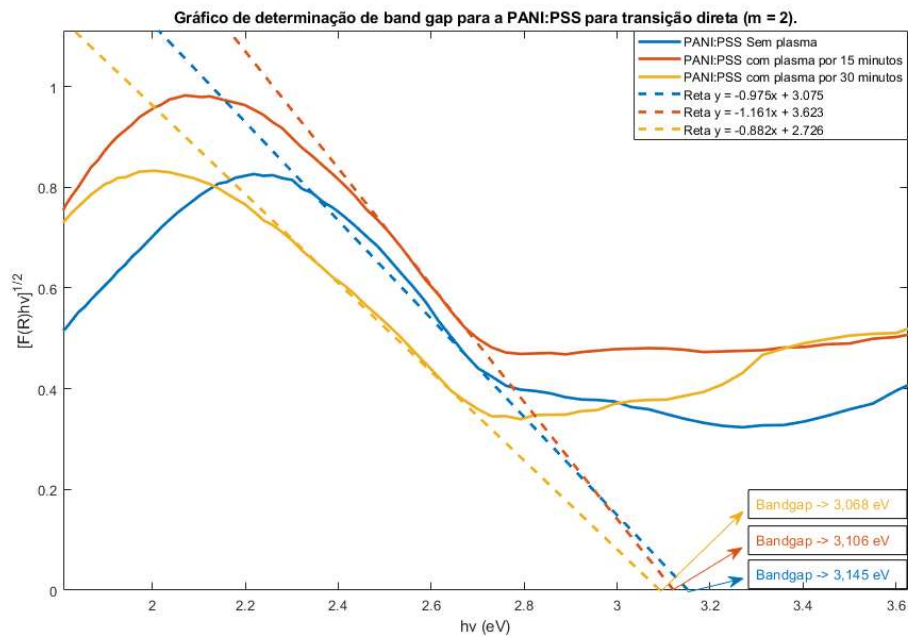


Fonte: Autor, 2024.

O espectro de cada uma das amostras possui dois picos de absorção, podendo-se exemplificar a partir do espectro UV-Vis da amostra sem o tratamento por plasma, em que o mesmo possui dois máximos de absorção, o primeiro máximo de absorção corresponde ao comprimento de onda em torno de 300 nm e o segundo máximo de absorção está no comprimento de onda em 565 nm.

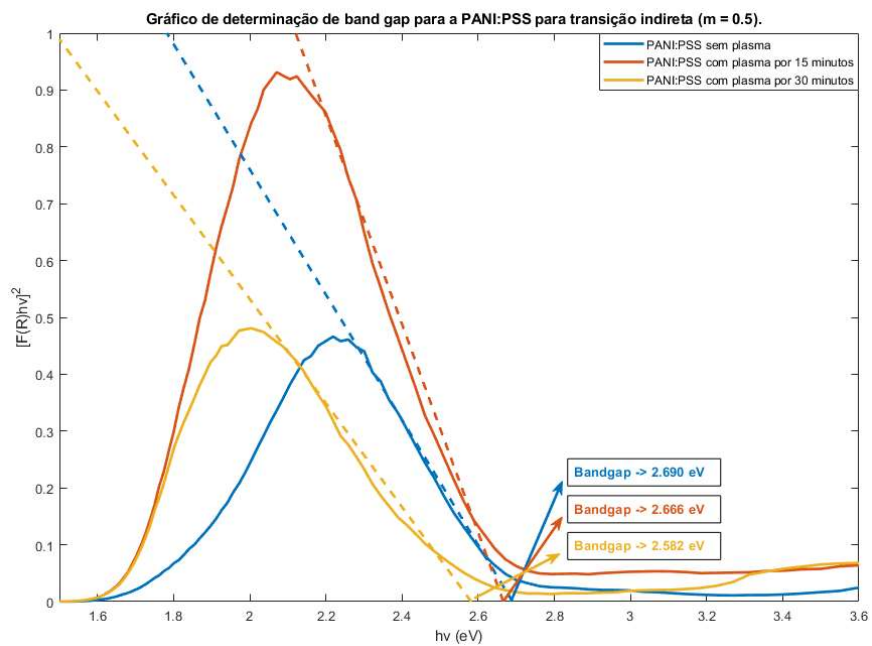
Os dois picos de absorção são associados à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, relacionadas à deslocalização e transferência de carga elétrica ao longo da cadeia polimérica, consequentemente, fator determinante do *band gap* do polímero. O deslocamento dos máximos de absorção mais à direita (figura 24), especialmente no segundo máximo de absorção, leva a um maior deslocamento de carga da estrutura polimérica, consequentemente, aumenta a condutividade elétrica do polímero.⁵¹

Figura 24 – Valores de *band gap* da PANI:PSS via transição direta.



Na figura 25 são apresentados os valores de *band gap* para uma transição indireta, medidos em relação à amostra sem o plasma e as amostras tratadas com plasma durante 15 minutos e 30 minutos.

Figura 25 – Valores de *band gap* determinados para a PANI:PSS via transição do tipo indireta.



Na figura 24, foram obtidos os valores de 3,145 eV para a amostra sem plasma, 3,106 eV para a amostra tratada com o plasma, durante 15 minutos, e 3,068 eV para a amostra tratada com o plasma durante 30 minutos. Na figura 25, foram obtidos os valores de 2,690 eV para a amostra sem o tratamento por plasma, 2,666 eV e 2,582 eV para as amostras tratadas com plasma por 15 minutos e 30 minutos, respectivamente.

Foram encontrados na literatura os valores correspondentes à faixa de *band gap* entre 2,84 eV a 3 eV⁵², entre 2,44 a 2,94 eV⁵³ e entre 2,2 a 2,7 eV.⁵⁴

A diminuição do *band gap* para as amostras tratadas com o plasma demonstra que, após o plasma, houve melhora da condutividade elétrica, especialmente para a amostra tratada por plasma durante 30 minutos, tanto para a transição direta quanto indireta.

Pela falta de informação na literatura sobre os valores de *band gap* da PANI:PSS serem correspondentes às transições diretas ou indiretas, optou-se pela determinação do *band gap* para ambas as situações.

5.8 – Análise de Espectroscopia Eletroquímica de Varredura e Impedância (EIS)

De modo a observar o comportamento elétrico das amostras poliméricas em solução, em termos de impedância, foi obtido o diagrama de Nyquist, na figura 26. Quanto menor o diâmetro da semicircunferência, menor a impedância da amostra analisada, conseqüentemente, maior sua condutividade.

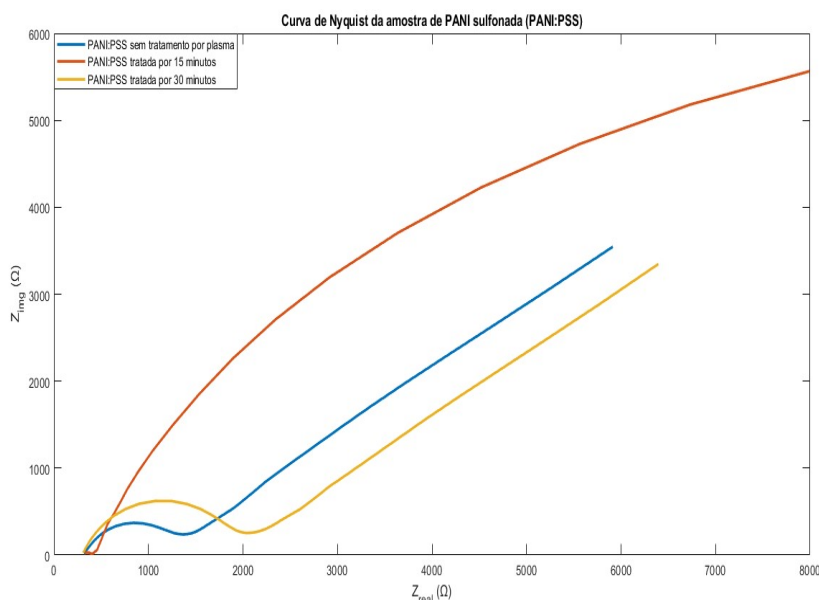
Para as análises realizadas, a amostra de PANI:PSS tratada com o plasma durante 30 minutos apresentou maior impedância e conseqüentemente a menor condutividade elétrica. O diâmetro da semicircunferência está associado à resistência de carga (R_{ct}), expresso em Ohms (Ω).

Para as análises realizadas, a amostra de PANI:PSS tratada com o plasma durante 30 minutos apresentou maior impedância e conseqüentemente a menor condutividade elétrica. O diâmetro da semicircunferência está associado à resistência de carga (R_{ct}), expresso em Ohms (Ω).

Para as análises realizadas, a amostra de PANI:PSS tratada com o plasma durante 30 minutos apresentou maior impedância e conseqüentemente a menor

condutividade elétrica. O diâmetro da semicircunferência está associado à resistência de carga (R_{ct}), expresso em Ohms (Ω).

Figura 26 – Diagrama de Nyquist para a PANI:PSS sem plasma, PANI:PSS tratada com o plasma por 15 minutos e PANI:PSS tratada com plasma por 30 minutos.



Fonte: Autor, 2024.

Para as análises realizadas, a amostra de PANI:PSS tratada com o plasma durante 30 minutos apresentou maior impedância e consequentemente a menor condutividade elétrica. O diâmetro da semicircunferência está associado à resistência de carga (R_{ct}), expresso em Ohms (Ω).

A resistência de transferência de carga (R_{ct})^{55,56} para as amostras sem o tratamento por plasma, a amostra tratada por plasma durante 15 minutos e a amostra tratada por plasma durante 30 minutos, possui valores de 1093 Ω , 78,5 Ω e 1668 Ω , respectivamente. Na literatura, encontrou-se o valor da R_{ct} de 94 Ω para a PANI:PSS (XIONG *et al*, 2018).⁵⁷

Os valores de resistência de transferência de carga para as amostras sem o tratamento por plasma (1093 Ω) e aquela tratada por plasma durante 30 minutos (1668 Ω), foram bastante elevados frente aos valores da amostra tratada com o plasma durante 15 minutos (78,5 Ω) e ao valor encontrado na literatura (94 Ω). O que explica uma diferença tão significativa de valores de resistência de transferência de carga de uma amostra frente outras duas pode ser o fato de que todas as amostras eram mais antigas, naturalmente sofreram degradação, via exposição ao

oxigênio do ar, e tal degradação já agravada pelo plasma (30 minutos), por este tratar-se de plasma de argônio + oxigênio, comprometendo a condutividade elétrica do polímero, como abordado por SIMÕES *et al.*⁵⁸

Quanto ao valor tão baixo da resistência de carga para a amostra tratada pelo plasma durante 15 minutos pode ser explicada pela dificuldade em manter o filme polimérico (PANI:PSS) sobre o eletrodo de trabalho durante a análise via EIS. Foi observado o processo de lixiviação do filme em solução $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, em que parte do material da amostra foi removido do eletrodo para o seio da solução, causando uma queda abrupta da resistência de transferência de carga, devido à redução de espessura do filme polimérico sobre o eletrodo de trabalho do potenciostato. Um efeito semelhante é reportado por PRADHAN e SAMAN.⁵⁹ Estes resultados sugerem uma investigação mais detalhada para concluir sobre os resultados observados.

O parâmetro R_{ct} para o projeto em questão, visando a viabilidade de emprego da PANI:PSS como camada-tampão para células fotovoltaicas, está associado à corrente de curto-circuito capaz de ser produzida por uma célula solar.⁶⁰

Valores típicos encontrados de R_{ct} para camada-tampão (*buffer layer*) em células fotovoltaicas estão na faixa entre 6,26 Ω a 7,65 Ω .⁶¹

6 CONCLUSÃO

O objetivo do projeto foi avaliar as modificações induzidas por plasma frio no PANI:PSS, para uma possível aplicação em geração de energia limpa em células fotovoltaicas, utilizando a PANI:PSS como camada-tampão (*buffer layer*).

As amostras de polianilina sulfonada (PANI:PSS) foram obtidas no PoliMat e no LabMat, preparadas em forma de pastilha, submetidas ao plasma frio de Ar + O₂ em tempos diferentes e avaliadas por diferentes métodos de análise.

As análises de ATR da variação nos números de onda das amostras tratadas e não tratadas por plasma, mostram a inserção de grupos polares, o que explica a redução do ângulo de contato mostrando claramente o aumento da polaridade superficial e consequentemente o aumento da molhabilidade. O resultado da análise de AFM também mostra as modificações causadas pelo plasma na superfície com o aumento e redução da rugosidade entre a amostra exposta ao plasma por 15 min e 30 min respectivamente, o que pode influir diretamente na energia superficial.

Quanto às análises por condutimetria em via úmida e EIS, a amostra tratada com o plasma durante 15 minutos teve aumento na condutividade em relação à amostra tratada por 30 minutos, a qual apresentou redução na condutividade elétrica, tanto por EIS quanto por condutimetria.

O plasma frio provocou a inserção e remoção de grupos funcionais, conforme observado por ATR, indicando as modificações das propriedades físico-químicas do material polimérico. A redução da condutividade observada na amostra ao plasma por 30 min (EIS) pode estar relacionada à remoção da camada superficial do polímero conforme observada por AFM em que houve redução da rugosidade. Outra observação importante está relacionada ao envelhecimento da amostra após o tratamento já que pode sofrer oxidação natural. A resistência de carga (R_{ct}) da amostra sem tratamento por plasma também foi elevada, sugerindo degradação por exposição ao oxigênio do ar.

Este projeto foi executado durante e concluído no semestre 2024-1 e a partir dos resultados obtidos foi elaborado o TCC aqui apresentado. Considerando-se um projeto em nível de Graduação, do ponto de vista do discente, foi satisfatório. No entanto, para trabalhos futuros sugere-se aprofundar os estudos com foco na redução da resistência de transferência de carga (R_{ct}) e o *band gap* do polímero usado.

Os resultados de UV-Vis (via sólida), voltametria cíclica, goniometria e AFM apresentaram bons resultados, mostrando que é possível utilizar o plasma frio para modificar polímeros semicondutores, e que tal técnica possui potencial de uso para produção de materiais que serão utilizados na geração de energia limpa.

O projeto possui enorme potencial para trabalhos futuros. Seria uma grande satisfação, do ponto de vista do discente, que o projeto desenvolvido não fosse um fim em si mesmo, mas um novo começo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹LEE W. *et al.* Charge transport properties of fully-sulfonated polyaniline. **Synth. Met.** v. 84, p. 807-808, 1997. DOI: S0379-6779(96)04156-2.
- ²DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. **Polímeros Semicondutores**. 1 ed., São Paulo: Livraria da Física, 115p., 2012.
- ³IKEDA, S.; ITO, T.; SHIRAKAWA, H. Electrical Properties of Polyacetylene with Various *Cis-Trans* Compositions. **Makromol. Chem.** v. 179, p. 1565 – 1573. 1978. DOI: 10.1002/macp.1978.021790615.
- ⁴SHIRAKAWA *et al.* Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)₂. **J. C. S. Chem. Comm.** v. 16, p 578 – 580. 1977. DOI: 10.1039/c39770000578.
- ⁵REZENDE, S. M. **A Física de Materiais**, 4 ed. – São Paulo: Editora Livraria da Física. 2015. 440 p. ISBN: 978-85-7861-359-4.
- ⁶VERAS, N. T. **Influência de Diferentes Ácidos Dopantes nas Propriedades Estruturais, Morfológicas e Elétricas da Poli(m-anisidina)**. 2020. 81 p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, AM. Disponível em: https://tede.ufam.edu.br/bitstream/tede/7921/6/Tese_TiagoVeras_PPGQ.pdf. Acesso em: 25 mai 2024.
- ⁷HUSEYNOVA, G. Inorganic versus organic semiconductors. **Mater. sci. eng. j.** v. 4, 6 ed. 2020. DOI: 10.15406/mseij.2020.04.00145.
- ⁸ZIMMERMANN, C. A. **Obtenção de revestimento poliuretano de base aquosa com polianilina para proteção anticorrosiva do aço carbono**. Dissertação (mestrado) – Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 218 p. 2019.
- ⁹FARCHIONI, R.; GROSSO, G. **Organic Electronic Materials**: Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. 2001. 448 p.
- ¹⁰BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomater.** v. 10, 3 ed, p. 2341-2353, 2014. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.02.015.
- ¹¹JANG, J.; HA, J.; CHO, J. Fabrication of water-dispensable polyaniline-poly(4-styrenesulfonate) nanoparticles for inkjet-printed chemical-sensor applications. **Adv. Mater.**, v. 19, n. 13, p. 1772-1775, 2007.
- ¹²MACDIARMID, A.G.; CHIANG, J.C.; RICHTER, A. F.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synth. Met.** 18, 1-3, 285-290, 1987. DOI: 10.1016/0379-6779(87)90893-9.

- ¹³KUCZKOWSKI, A. Electronic properties of polyaniline. In: Chudáček, I. Relationships of Polymeric Structure and Properties. **Prog. Colloid and Polymer Sci.** 1988. v. 78. Steinkopff. DOI: 10.1007/BFb0114360.
- ¹⁴CELESTINO, T. High School Sustainable and Green Chemistry: Historical–Epistemological and Pedagogical Considerations. **Sustain. Chem.** v. 4, 3 ed, p. 304-320, 2023. DOI: 10.3390/suschem4030022.
- ¹⁵DEORE, B.; FREUND, M. S. **Self-doped Conducting Polymers**. Wiley. 2007. 326 p. ISBN-13: 978-0-470-02969-5. ISBN-10: 0-470-02969-2.
- ¹⁶MOLLAH *et al.* Plasma chemistry as a tool for green chemistry, environmental analysis and waste management. **J. Hazard. Mater.** v. 79, p. 301-320, 2000. DOI: 10.1016/s0304-3894(00)00279-X.
- ¹⁷KUMAR, S. *et al.* Polyaniline modified flexible conducting paper for cancer detection. **Appl. Phys. Lett.** v. 108, 2016. DOI: 10.1063/4950961.
- ¹⁸Li Z, Gong L. Research Progress on Applications of Polyaniline (PANI) for Electrochemical Energy Storage and Conversion. **Materials (Basel)**. v. 13, 3 ed, 2020. DOI: 10.3390/ma13030548.
- ¹⁹FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. Cambridge University Press, 2008.
- ²⁰MEICHSNER, J. *et al.* **Non-thermal Plasma Chemistry and Physics**. CRC Press, 2013.
- ²¹FELIX, T. **Funcionalização Físico-Química de Superfícies Poliméricas de Plasma Frio**. 2017. 135 p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.
- ²²FRIEDRICH, J. F. **The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012.
- ²³KAULING *et al.* Polypropylene surface modification by active screen plasma nitriding. **Mater. Sci. Eng. C**. v. 29, p. 363-366, 2009. DOI: 10.1016/j.msec.2008.07.002.
- ²⁴MATHAI *et al.* Effect of iodine doping on the band gap of plasma polymerized aniline thin films. **J. Phys. D Appl. Phys.** v. 35, p. 2206-2210., 2002. DOI:10.1088/0022-3727/35/17/318.
- ²⁵BARTHI, V.; GAUR, J. Plasma modification of Poly(2-heptadecyl-4-vinylthieno[3,4-d]thiazole) low band gap polymer and its application in solar cell. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2014, 16, 27043. 11 p. DOI: 10.1039/C4CP03323J.
- ²⁶ZHOU *et al.* Mild oxygen plasma treated PEDOT: PSS as anode buffer layer for vacuum-deposited organic light-emitting diodes. **Chem. Phys. Lett.**, v. 427, p. 394-398, 2006. DOI:10.1016/j.cplett.2006.06.035.
- ²⁷LIU, S.; LIU, D.; PAN, Z. The Effect of Polyaniline (PANI) Coating via Dielectric-Barrier Discharge (DBD) Plasma on Conductivity and Air Drag of Polyethylene Terephthalate (PET) Yarn. **Polym.** 10, 315, 2018. DOI: 10.3390/polym10040351

- ²⁸BACKUS, Charles E. **Solar cells**. New York: IEEE, 1976.
- ²⁹SUTHERLAND, B. R. Solar Materials: Find Their Band Gap. **Joule**, v. 4, p. 980-985, 2020. DOI: 10.1016/j.joule.2020.05.001
- ³⁰ABDELMAGID *et al.* Effect of different ratios of polyaniline: poly(styrene sulfonate) on the hole extraction ability in perovskite solar cells. **Synth. Met.** v. 259, 2020. DOI: 10.1016/j.synthmet.2019.116232.
- ³¹MABROUK *et. al.* Electrochemically Prepared Polyaniline as an Alternative to Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) for Inverted Perovskite Solar Cells. **Acs. Appli. Energy Mater.** v. 5, p. 9351-9360, 2022. DOI: 10.1021/acseam.2c00621.
- ³²MOUSTAFA, M.; YASIN, S.; WARR, Z. A. Exploring study for inverted planer perovskite solar cell: impact of PANI:PSS as a hole transport material. **Res. Sq.** 2023. DOI: 10.21203/rs.3.rs-3237678/v1.
- ³³MERRIGAN, J. A. **Sunlight to Electricity**. The MIT Press. 2 ed. 1975. 163 p.
- ³⁴UMIATI, N. A. K.; SETIAWATI, E.; FACTA, M. Determination of Thickness and Optical Band Gap of Polyaniline nanofibers. **Berkala Fisika**. v. 24, 3 ed, p. 93-99, 2021. DOI: https://ejournal.undip.ac.id/index.php/berkala_fisika/article/download/44182/20915
- ³⁵MAVLONOV *et al.* A review of Sb₂Se₃ photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells. **Sol. Energy**. v. 201, p. 227 – 246. DOI: 10.1016/j.solener.2020.03.009
- ³⁶DUPONT *et al.* Adhesion properties of inverted polymer solar cells: Processing and film structure parameter. **Org. Electron.** v. 14 5 ed., p. 1262-1270, 2013.DOI: 10.1016/j.orgel.2013.02.022.
- ³⁷YOUNG, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 95, p. 65–87, 1805.
- ³⁸AWAJA. F. *et al.*; Adhesion of polymers. **Prog. Polym. Sci.** v. 34. p 948–968. 2009. DOI 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007
- ³⁹RAMAKRISHNAN, S.; ALWAR, S. B. S. Electrochemical synthesis, characterization and phytogenic properties of silver nanoparticles. **Appl. Nanosc.** 2015. DOI: 10.1007/s13204-014-0396-0.
- ⁴⁰PAVIA, D. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo, SP: Cengage Learning, 2010. 700 p.
- ⁴¹KROSCWITZ, J. I (ed.). **Polymers**: polymer characterization and analysis. New York: John Wiley and Sons. 1990, 957.
- ⁴²KIM *et al.* Preparation of PANI-coated poly(styrene-co-styrene sulfonate) nanoparticles. **Polym.** v. 43, p. 111-116. 2002. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00614.

- ⁴³ALEC *et al.* Fabrication of self-doped sulfonated polyaniline membranes with enhanced antifouling ability and improved solvent resistance. **J. Membr. Sci.** 2019. DOI:10.1016/j.memsci.2019.117712.
- ⁴⁴FELIX *et al.* Temporal Evolution of Roughness Development on Polymer Surfaces Exposed to Non-Thermal Plasma. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 00, n. 00, p. 1-11, 2020. DOI: 10.21577/0103-5053-20200101.
- ⁴⁵UZUNÇAR, S. *et al.* Processable and nanofibrous polyaniline: polystyrene-sulphonate (nano-PANI:PSS) for the fabrication of catalyst-free ammonium sensors and enzyme-coupled urea biosensors. **Bioelectron.** v. 171, 2021. DOI: 10.1016/j.bios.2020.112725.
- ⁴⁶ROSSIGNATTI *et al.* Thin Films of Polyaniline-Based Nanocomposites with CeO₂ and WO₃ Metal Oxides Applied to the Impedimetric and Capacitive Transducer Stages in Chemical Sensors. **Polym.** v. 15, 2023. DOI: 10.3390/polym15030578
- ⁴⁷ARTEAGA *et al.* Comparison of the simple cyclic voltammetry (CV) and DPPH assays for the determination of antioxidant capacity of active principles. **Mol.** 2012 v. 17, 5 ed, p. 5126-5138 DOI: 10.3390/molecules17055126.
- ⁴⁸CARDONA *et al.* Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. **Adv. Mater.** v. 23, p. 2367-2371, 2011. DOI: 10.1002/adma.201004554.
- ⁴⁹SEEMAN, A. *et al.* Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen. **Sol. Energy.** v. 85, p. 1238-1249, 2011. DOI: 10.1016/j.solener.2010.09.007.
- ⁵⁰LEE, C. H.; LIM, K. S. Boron-doped amorphous diamondlike carbon as a new p-type window material in amorphous silicon p-i-n solar cells. **Appl. Phys. Lett.** v. 72, 1 ed, p. 106-108, 1998. DOI: 10.1063/1.120659
- ⁵¹SEBASTIAN, M. T.; JOSEPH, N.; VARGHESE, J. A facile formulation and excellent electromagnetic absorption of room temperature curable polyaniline nanofiber based inks. **J. Mater. Chem. C**, 2016. DOI: 10.1039/c5tc03080c.
- ⁵²ALMASI, M. J.; SHEIKHOLESAMI, T. F. Band Gap Study of Polyaniline and Polyaniline/MWNT. Nanocomposites with in Situ Polymerization Method. **Compos. B. Eng.** v. 96. 2016. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.04.032.
- ⁵³AI-BATAINEH *et al.* **J. Appl. Polym. Sci.** 2024, e55656. DOI: /10.1002/app.55656.
- ⁵⁴HUMUD, H. R.; AUBAIS, T. Kh. Nanostructured polyaniline thin films prepared by plasma polymerization at atmospheric pressure. **Phys. Sci. Res. Int.** v. 1, 4 ed, p. 110-122, 2013.
- ⁵⁵JENKHONGKARN, R.; PHISALAPHONG, M. Effect of Reduction Methods on the Properties of Composite Films of Bacterial Cellulose-Silver Nanoparticles. **Polym.** v. 15, p. 2996-3013, 2023. DOI: 10.3390/polym15142996.

- ⁵⁶MAGAR, H. S.; HASSAN, Y.A. R.; MULCHANDANI, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. **Sens.** v. 21, ed. 19, p. 6578 – 6598, 2021. DOI: 10.3390/s21196578.
- ⁵⁷XIONG *et al.* Enhancing the electrochromic performances of polyaniline film through incorporating polyaniline nanofibers synthesized by interfacial polymerization approach. **Polym. Bull.** v. 75, 8 ed., 2018. DOI: 10.1007/s00289-017-2216-7.
- ⁵⁸SIMÕES *et al.* Investigation of Electrochemical Degradation Process in Polyaniline/Polystyrene Sulfonated Self-Assembly Films by Impedance Spectroscopy. **J. Phys. Chem. B.** v. 115, p. 11092–11097, 2011. DOI: 10.1021/jp2041668
- ⁵⁹PRADHAN, S. C.; SAMAN, S. Effect of Thickness on charge transfer properties of conductive polymer based PEDOT counter electrodes in DSSC. **Surf. Interfaces.** v. 5, 1 ed, 2021. DOI: 10.1016/j.rsurfi.2021.100030.
- ⁶⁰TSAO *et al.* Influence of the interfacial charge-transfer resistance at the counter electrode in dye-sensitized solar cells employing cobalt redox shuttles. **Energy Environ. Sci.** v. 4, p. 4921-4924 2011. DOI: 10.1039/c1ee02389f.
- ⁶¹KIM *et al.* **Sol. Energy Mater.** v. 95, p. 1119–1122, 2011. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.12.026



Documento assinado digitalmente
Nito Angelo Debacher
Data: 11/09/2024 11:27:53-0300
CPF: ***.522.939-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>



Documento assinado digitalmente
Volnei Fontana Junior
Data: 11/09/2024 12:52:15-0300
CPF: ***.565.439-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>