



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

ALISSON HENRIQUE FERREIRA MARQUES

**Desenvolvimento de Protótipos com Compósitos de
GPTMS/PEDOT:PSS (BR 10 2015 024848 2): Antena para RFID e
Resistencia Desembaçadora de Vidro**

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

Rio Claro

São Paulo
2018

*Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Departamento de Física*

ALISSON HENRIQUE FERREIRA MARQUES

***Desenvolvimento de Protótipos com Compósitos de
GPTMS/PEDOT:PSS (BR 10 2015 024848 2): Antena para
RFID e Resistencia Desembaçadora de Vidros***

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi

Rio Claro, SP.
2018

M357d Marques, Alisson Henrique Ferreira
Desenvolvimento de Protótipos com Compósitos de
GPTMS/PEDOT:PSS (BR 10 2015 024848 2): Antena para
RFID e Resistencia Desembaçadora de Vidros / Alisson
Henrique Ferreira Marques. -- Rio Claro, 2018
73 f. : il., tabs., fotos + 1 CD-ROM

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Giovani Fornereto Gozzi

1. Polímero. 2. Tinta condutora. 3. Eletrodo transparente. 4.
Antena RFID. 5. Dispositivo Eletroluminescente. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Alisson Henrique Ferreira Marques

***Desenvolvimento de Protótipos com Compósitos de
GPTMS/PEDOT:PSS (BR 10 2015 024848 2): Antena para
RFID e Resistencia Desembaçadora de Vidros***

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi – Unesp/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos – Unesp/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Gregório Couto Faria – USP/São Carlos

Conceito: Aprovado

Rio Claro, SP

01 de Outubro de 2018

Dedicatória

Dedico este trabalho a todos os meus familiares, em especial a minha mãe, Clarice, aos meus irmãos Allan e Alexandre e ao meu pai Airton, que com paciência e carinho puderam me acompanhar durante todos esses anos de estudo.

Agradecimentos

Um forte agradecimento aos meus amigos do laboratório, Denis Expedito Martins, Lucas Augusto Moisés, Danilo dos Santos, Kayo Oliveira Vieira, Bruno, Luiza e Guilherme Kubo que estiveram presente nos bons e maus momentos durante o desenvolvimento do trabalho. Aos técnicos do departamento André, Geraldo e Leandro pelo suporte técnico oferecido durante o projeto, à secretária Maristela e às funcionárias Cibele, Danusa, Maria Antônia e Elizabete pelo apoio indireto e que foram fundamentais para realização deste trabalho.

Um agradecimento à empresa TICON que nos possibilitou esta oportunidade de desenvolver esse projeto. Ao Henry e Elson que, a partir de nossas reuniões e visitas a empresa puderam nos proporcionar um grande suporte técnico que foi necessário para o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu orientador e amigo Professor Giovani Gozzi que me ajudou com paciência e bons conselhos no desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos de casa, Abbul, Viviane, Luciana, as cachorras Pala e Flora e a gata Carry, que estiveram presentes nos momentos de descontração e foram os melhores companheiros nesses anos de casa. Ao meu amigo José Renato Ribeiro, que esteve presente nos meus anos de graduação, pós-graduação e moradia. A minha namorada Michele que em nossos momentos acreditou em mim e teve paciência durante alguns fins de semanas que precisei estudar.

A todas as pessoas que passaram por mim durante esses anos de mestrado e que mesmo não citados, tiveram uma grande importância na minha vida e puderam fazer parte do desenvolvimento deste trabalho.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	IV
Resumo	V
Abstract	VI
1. Introdução	14
2. Revisão Bibliográfica.....	17
2.1. Processos de Impressão	17
2.2. Polímeros	22
2.2.1. Polímeros condutores.....	23
2.3. Materiais ORMOSIL.....	27
2.4. Aditivos.....	29
2.4.1. Espessante.....	29
2.4.2. Antiespumante	29
2.4.3. Coalescentes.....	30
2.5. Compósitos.....	30
2.6. Teoria da percolação	31
3. Materiais e métodos.....	33
3.1. Materiais	33
3.1.1. PEDOT:PSS.....	33
3.1.2. GPTMS.....	34
3.1.3. Aditivos	35
3.2. Métodos	35
3.2.1. Limpeza dos substratos	35
3.2.2. Preparação da tinta condutora.....	36
3.2.3. Filmes preparados com a tinta condutora	38

3.2.4. Deposição dos eletrodos.....	38
3.2.5. Caracterização reológica.....	39
3.2.6. Caracterização elétrica.....	40
3.2.7. Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	42
3.2.8. Caracterização morfológica.....	43
3.2.9. Caracterização térmica.....	43
3.2.10. Metodologia utilizada para aplicação de conceito.....	45
4. Resultados e discussões.....	48
4.1. Caracterização das tintas	48
4.2. Caracterização térmica	59
4.3. Aplicação prática	62
5. Considerações finais	66
Referências	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Ilustração da técnica de impressão por gravura. Imagem retirada e modificada da referência [21].	18
Figura 2.2: Ilustração da técnica de impressão por flexografia. Imagem retirada e modificada da referencia [21].	19
Figura 2.3: Ilustração da técnica de serigrafia. Imagem retirada e modificada da referencia [21].	19
Figura 2.4: Esquema Ilustrativo de três telas com diferentes tamanhos de lineatura.	21
Figura 2.5: Estrutura molecular de polímeros condutores intrínsecos e suas respectivas condutividades.	23
Figura 2.6: Desdobramento dos picos de energia das moléculas de alcano ao se aumentar a cadeia polimérica. Imagem retirada e modificada da referência [28].	25
Figura 2.7: Ligação π e σ formado pela sobreposição dos orbitais pz e sp ² . Figura retirada e modificada da referencia [29].	26
Figura 2.8: I) Diagrama de energia dos orbitais moleculares mostrando que o orbital π está totalmente preenchido enquanto que o orbital π^* está totalmente vazio. As setas representam os elétrons com spin opostos. II) Representação das bandas contínuas de energia formado pelas várias ligações π e π^* da cadeia polimérica.	26
Figura 2.9: Ilustração de vários sistemas: a) sistema não percolado, b) sistema percolado por um único “caminho ligado”, c) sistema percolado por vários “caminhos ligados”.	32
Figura 3.1: Estrutura molecular plana de uma blenda de PEDOT:PSS.	34
Figura 3.2: Estrutura química de uma molécula de GPTMS.	34
Figura 3.3: Imagem do filme preparado com a tinta azul usando a tela de 180 fios/cm ²	38
Figura 3.4: Arquitetura dos dispositivos com os eletrodos de tinta prata.	39
Figura 3.5: Imagem de um reômetro de torque utilizado nas análises de viscosidade das tintas.	39

Figura 3.6: Esquema ilustrativo do aparato experimental usado para as medidas I vs. V a temperatura ambiente.	40
Figura 3.7: Curva característica de análise térmica de TG/DTG.....	44
Figura 3.8: TGA utilizado para caracterização térmica da tinta condutora.....	45
Figura 3.9: Imagem da arquitetura do dispositivo EL.	46
Figura 3.10: a) antena produzida com a tinta 2.2 sobre um substrato de vidro; b) esquema ilustrativo das dimensões da antena.	47
Figura 4.1: Perfilometria das superfícies das amostras preparadas com as três tintas. ..	50
Figura 4.2: Imagens de microscopia ótica dos filmes preparados com as tintas 1.0, 1.1 e 1.2. As imagens (a), (c) e (e) foram obtidas das bordas dos filmes preparados com as tintas 1.0, 1.1 e 1.2, respectivamente. As imagens (b), (d) e (f) mostram as imagens da região central dos filmes preparados com as tintas 1.0, 1.1 e 1.2 respectivamente.	51
Figura 4.3: Imagens binárias dos filmes preparados com as tintas, em que (a), (c) e (e) representam as imagens das bordas das tintas 1.0, 1.1 e 1.2 respectivamente, e (b), (d) e (f) representam as imagens da região central das tintas 1.0, 1.1 e 1.2 respectivamente.	53
Figura 4.4: Resultados da caracterização elétrica, I vs. V, dos filmes: (a) filme preparado com a tinta 1.0, (b) filme preparado com a tinta 1.1 e (c) filme preparado com a tinta 1.2. Em (d) tem-se a relação entre a condutividade pelos filmes.	55
Figura 4.5: Transmitância óptica obtida para os filmes com as diferentes tintas: (a) tinta 1.0, (b) tinta 1.1 e (c) tinta 1.2. (d) coeficiente de absorção óptica obtido dos diferentes filmes em comprimento de onda de 550 nm.....	57
Figura 4.6: Resultados da caracterização elétrica (a) e caracterização ótica (b) do filme preparado com a tinta 2.2.....	58
Figura 4.7: Caracterização ótica filme obtido com a tinta 2,2: (a) a borda do filme, (b) a região central do filme, (c) e (d) são as imagens binárias do filme e (e) é a perfilometria do filme.	59
Figura 4.8: Perda de massa obtida para a tinta 1.2 em função da temperatura em atmosfera controlada de ar sintético com vazão de 20 ml/min.	60
Figura 4.9: Perda de massa em função da temperatura.....	61

Figura 4.10: (a) Temperatura do vidro em função do tempo e (b) taxa de aquecimento do vidro em função do tempo.....	62
Figura 4.11: (a) Temperatura do vidro em função do tempo e (b) taxa de aquecimento do vidro em função do tempo.....	63
Figura 4.12: (a) caracterização elétrica e luminescente do dispositivo EL; e (b) imagem do desempenho dos dispositivos preparados com eletrodo transparente de ITO e com a tinta 2.2.....	64
Figura 4.13: (a) Antena com 12 camadas, (b) antena com 5 camadas, (c) antena com 2 camadas e (d) imagem das distâncias teóricas de leituras das antenas.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Comparação do filme formado pela técnica de impressão utilizada. Tabela retirada e modificada da referência [19].....	20
Tabela 4.1: Valores obtidos a partir da caracterização das tintas e dos filmes.	48

Resumo

A busca por novos materiais é um dos grandes desafios da eletrônica que utiliza compósitos de materiais orgânicos e inorgânicos na produção de dispositivos eletrônicos. O interesse por esses materiais é devido a possibilidade de se produzir dispositivos eletrônicos via rota líquida, possibilitando a produção de tintas condutoras que possam ser depositados por técnicas de impressão. Um dos principais desafios na área da eletrônica impressa é a fabricação de eletrodos transparentes que, atualmente, são produzidos a partir de óxidos condutores transparentes, TCO (*Transparent Conducting Oxides*). Uma alternativa para substituição dos TCO é a formação de compósitos a partir de materiais orgânicos e inorgânicos para confecção de eletrodos transparentes que possam ser processados através de rota líquida. O presente trabalho propõe a produção de uma tinta condutora que possa ser depositada pela técnica de serigrafia. A tinta foi composta por um polímero condutor, por uma material inorgânico reticulador que conferiu estabilidade mecânica aos filmes formados e por aditivos. Foi realizada uma caracterização reológica nas tintas, que proporcionou avaliar a viscosidade para ser utilizada em serigrafia. As tintas apresentaram viscosidade entre 1 Pa.s e 2 Pa.s, que foi suficiente para deposição serigráfica utilizando uma tela de 180 fios/cm². Foi realizada caracterizações elétrica, ótica e morfológica nos filmes preparados com as tintas condutoras, onde os filmes apresentaram uma transmitância ótica entre 85 % e 95 %, com uma resistência de folha entre 50 Ω /sq e 160 Ω /sq. Estes filmes foram aplicados como resistência aquecedora para uso como desembaçador de vidros, podendo aquecer uma lâmina de vidro com 2,5 mm de espessura até 100 °C a uma taxa máxima de 30 °C/min. Além disso, os filmes transparentes condutores foram aplicados como eletrodos de dispositivos eletroluminescentes, os quais apresentaram desempenho comparável a de dispositivos produzidos com eletrodos de ITO. Finalmente, foram produzidas antenas para identificadores do tipo RFID aos quais permitiram leituras confiáveis à uma distância de até 3,5 metros do leitor.

Palavras-chave: Tinta Condutora, polímero condutor e serigrafia.

Abstract

The search for new materials is one of the great challenges of electronics that uses composites of organic and inorganic materials in the production of electronic devices. The interest in these materials is due to the possibility of producing electronic devices by liquid route, enabling the production of conductive inks that can be deposited by printing techniques. One of the main challenges in the field of printed electronics is the manufacture of transparent electrodes produced from transparent conducting oxides (TCO). An alternative to substitute TCO is the formation of composites from organic and inorganic materials to make transparent electrodes that can be processed by route liquid. The present work proposes the production of a conductive ink that can be deposited by the silkscreen technique. The ink was composed of a conductive polymer, an inorganic crosslinker material which imparted mechanical stability to the formed films and additives. A rheological characterization was carried out to evaluate the viscosity of the conductive ink to be used in screen printing. The prepared inks were obtained with a viscosity between 1 Pa.s and 2 Pa.s, which was sufficient for screen printing using a screen of 180 wires/cm². It was performed electrical, optical and morphological characterization in the films prepared with the conductive inks, where the films presented an optical transmittance between 85 % and 95 %, with a sheet resistance between 50 Ω /sq and 160 Ω /sq. These films were applied as a heating resistor for use as a glass defroster, and can heat a glass slide with 2,5 mm thickness up to 100 °C at a maximum rate of 30 °C/min. In addition, conductive transparent films were applied as electrodes of electroluminescent devices, which presented performance comparable to devices produced with ITO electrodes. Finally RFID-type antennas were produced and allowed to be reliably read up to a distance of up to 3,5 meters from the reader.

Keywords: Conductive ink, conductive polymer and screen printing.

Capítulo 01

1. Introdução

A busca por novos materiais é um dos grandes desafios para eletrônica orgânica/polimérica que utiliza materiais poliméricos orgânicos ou compósitos de materiais orgânicos e inorgânicos na produção de dispositivos eletrônicos [1-4]. Esta possibilidade se deu a partir da descoberta da condutividade elétrica em polímeros dopados por Shirakawa *et. al*, a partir da exposição de agentes oxidantes ou redutores, que lhes renderam o prêmio Nobel em 2000 [5]. Com a possibilidade de se alterar a condutividade elétrica a partir da dopagem, vários materiais poliméricos com propriedades eletrônicas (semicondutores e condutores) foram descobertos e vêm sendo desenvolvidos e explorados como elemento de dispositivos eletrônicos [6,7]. Este grande interesse na eletrônica orgânica é devido à possibilidade de se combinar materiais poliméricos orgânicos com materiais inorgânicos para formação de compósitos, melhorando as propriedades do material e possibilitando também a síntese de dispositivos utilizando técnicas de deposição mais simples, permitindo o controle da condutividade elétrica do material condutor/semicondutor através de sua dopagem.

O mercado da eletrônica polimérica abriu novas portas devido à grande possibilidade de se processar os materiais eletrônicos via rota líquida. Isso torna possível a produção de tintas condutoras que são viáveis para serem utilizadas em técnicas de deposição mais simples, que demandam uso de menos material e acarreta baixo custo para formação dos dispositivos. Outras vantagens observadas na confecção de dispositivos eletrônicos a partir de compósitos formados por materiais orgânicos e inorgânicos via rota líquida é a possibilidade de formar filmes com espessura controlada, podendo ser depositado somente na área desejada, com filmes que possam ser flexíveis e autossustentáveis. Alguns exemplos de dispositivos eletrônicos que contem materiais orgânicos e inorgânicos em sua composição e são confeccionados via rota líquida e podem ser encontrados no mercado são os OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*), PLEDs (*Polimeric Light-Emitting Diodes*), OPVs (*Organic*

Photovoltaics) e antenas de RFID (*Radio Frequency Identification*) [8,9]. Estes materiais possuem sua confecção a partir de técnicas de impressão e são utilizados como alternativa na substituição de dispositivos que são produzidos somente por materiais inorgânicos.

Outros trabalhos apresentam a utilização de tintas condutoras na indústria têxtil para confecção de componentes eletrônicos. A partir da técnica de impressão por serigrafia a indústria têxtil utiliza esses materiais na produção de estampa de roupas para integralizar componentes eletrônicos, como telefones celulares e MP3 players em bolsos ou faixas do braço para facilitar a convivência e mobilidade das pessoas [10]. Existem pesquisas na produção de sensores que empregam somente materiais orgânicos poliméricos como tinta condutora. Estes sensores possuem aplicações tanto na indústria de alimentos (ajudando na qualidade e controle dos produtos oferecidos), no monitoramento ambiental (monitorando o controle de gases poluentes emitidos por indústrias para a atmosfera) e em diagnósticos médicos (empregados na detecção de patógenos no corpo humano). Esta linha de pesquisa tem como finalidade a produção de sensores de baixo custo e que possam ser descartáveis [11-13].

Um dos principais desafios na área da eletrônica orgânica é a fabricação de eletrodos transparentes que, atualmente, são produzidos a partir de óxidos condutores transparentes TCO (*Transparent Conducting Oxides*) dopados com índio ITO (*Indium Tin Oxide*), fluoreno FTO (*Fluorine Tin Oxide*) ou antimônio ATO (*Antimony Tin Oxide*). Estes óxidos possuem boas aplicações devido a sua transparência óptica na região do visível e boa condutividade elétrica [14]. Os eletrodos a partir de TCO têm aplicações em diversos dispositivos eletrônicos como display de cristal líquido (LCD) e células solares, sendo confeccionados como camada ativa nestes dispositivos. Contudo, o uso de óxidos transparentes implica um aumento no custo final do produto devido à escassez de materiais na natureza e o processamento de deposição utilizado para formar o eletrodo transparente (evaporação a vácuo). Além disso, estes eletrodos apresentam baixa resistência quando depositados em substratos de vidros com grandes áreas. Um exemplo é o eletrodo de ITO que apresenta uma resistência de folha abaixo de $50 \Omega/\text{sq}$ com uma transmitância de até 90 % quando depositado em pequenas áreas. Ao se depositá-lo em substratos com áreas maiores, ocorre um aumento na resistência do

eletrodo, que é compensando depositando-se uma espessura maior do eletrodo o que acarreta uma diminuição da transmitância devido à espessura do filme de ITO [15].

Algumas pesquisas buscam a produção de eletrodos transparentes condutores a partir de nano partículas de metais, como prata e cobre. Estes materiais são utilizados na formação de malhas metálicas (*Metal Mesh*) para formação de painéis touch, com larga área. Esses materiais apresentam vantagens com relação a eletrodos transparentes formados a partir de óxidos, como ITO, devido a baixa resistência elétrica em grandes áreas, fácil processo de deposição para formação de filmes, podendo ser depositados por técnicas de impressão e a produção de dispositivos que possam ser flexíveis [15, 16].

Uma alternativa para substituição dos TCO é a formação de compósitos a partir de materiais orgânicos e inorgânicos para confecção de eletrodos transparentes. Foi apresentado um estudo que utiliza um compósito produzido a partir de uma matriz vítrea e um polímero condutor como alternativa de eletrodo transparente [17, 18]. Este material foi depositado via técnica de *spray* e foi utilizado como transportador de carga para dispositivo eletroluminescente e eletrodo transparente. Os resultados obtidos mostraram que o eletrodo possui uma resistência de folha de 100 Ω /sq, com transmitância entre 75 % e 90 %.

A partir do compósito apresentado, o presente trabalho propõe a produção de uma tinta condutora que possa ser utilizada como eletrodo transparente e possa ser depositado via rota líquida. A deposição da tinta condutora será realizada pela técnica de impressão serigráfica e terá como aplicação prática a produção de um eletrodo transparente para dispositivo eletroluminescente (EL), produção de antena RFID e a formação de filmes resistivos para desembaladores de vidros. Para alcançar essa proposta foi realizado um estudo das propriedades reológicas da tinta condutora com a finalidade de se adequar a viscosidade da mesma para ser depositada pela técnica de serigrafia (*silkscreen*).

Capítulo 02

2. Revisão Bibliográfica

Nesta seção do trabalho serão apresentadas as técnicas para impressão de dispositivos via rota líquida utilizando tintas condutoras e as teorias utilizadas para a caracterização dos dispositivos preparados com a tinta. Abordou-se sobre a utilização de polímeros condutores, os materiais ORMOSIL, e os aditivos, tais como os materiais a base de celulose, e os aditivos que foram utilizados na confecção da tinta condutora. Também serão apresentadas as teorias utilizadas na caracterização elétrica, ótica e térmica dos dispositivos formados pela tinta condutora.

2.1. Processos de Impressão

A produção de dispositivos por rota líquida é um atrativo na indústria de dispositivos eletrônicos, pois possibilita a utilização de técnicas de impressão para formação de filmes em dispositivos eletrônicos. Alguns dispositivos eletrônicos são formados a partir de várias camadas de material condutor e isolante, o que tornam as técnicas de impressões viáveis para confecção devido ao rápido processo na formação do dispositivo e a possibilidade de se utilizar uma única matriz para a impressão. A grande vantagem dessas técnicas é a formação de filmes em substratos que não sejam rígidos, como vidro, podendo-se utilizar substratos flexíveis, a capacidade de se controlar a espessura do filme que se pretende formar e a possibilidade de se fazer dispositivos com várias camadas.

As técnicas de impressões mais utilizadas na formação de filmes usando tinta condutora são: impressão por jato de tinta, impressão por gravura, impressão por flexografia e impressão por serigrafia [19]. A técnica de impressão por jato de tinta consiste no gotejamento da tinta condutora na superfície em que se deseja formar o filme. Essa técnica permite formar um filme através da transferência da tinta condutora sem que haja contato do objeto ou reservatório que leva a tinta com o substrato em que

será formado o filme. A impressão por jato de tinta difere das outras três técnicas na forma de transferência da tinta, que ocorre através do contato físico entre o objeto que leva a tinta com o substrato onde será formado o filme [20,21].

A técnica de impressão por gravura é usada para imprimir grandes volumes de catálogos e revistas. A transferência da tinta ocorre através do contato do cilindro com o substrato e o padrão que se deseja imprimir é definido na gravura do cilindro. Um sistema utilizando um raspador (*doctor blade*) é usado para melhorar o preenchimento das ranhuras do cilindro de impressão e melhorar o padrão a ser impresso [19-21]. A seguir, a figura 2.1 mostra a técnica de impressão por gravura.

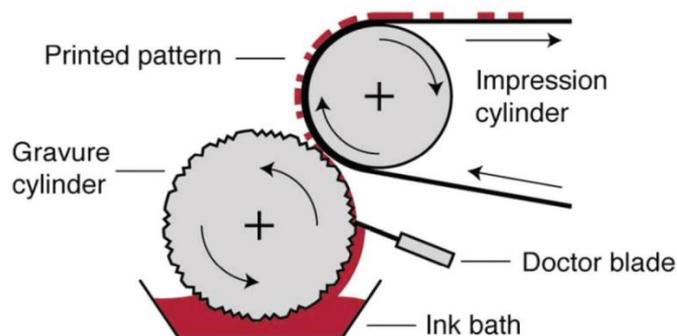


Figura 2.1: Ilustração da técnica de impressão por gravura. Imagem retirada e modificada da referência [21].

A técnica de impressão por flexografia consiste na transferência da tinta através do contato de um cilindro de impressão feito de borracha ou fotopolímero, onde a impressão é dada pelo relevo que se encontra depositada a tinta no cilindro. O processo de impressão é semelhante ao da impressão por gravura, mudando a forma que a tinta é transferida para o cilindro que contém o padrão de impressão [19-21]. A figura 2.2 ilustra a técnica.

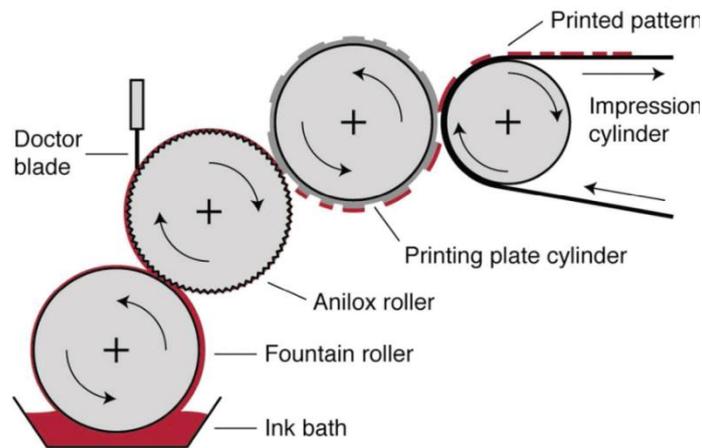


Figura 2.2: Ilustração da técnica de impressão por flexografia. Imagem retirada e modificada da referencia [21].

A técnica de impressão por serigrafia consiste na deposição de tinta em um substrato rígido ou flexível através de uma tela que define a geometria que se deseja imprimir [22]. A transferência da tinta para o substrato que se deseja imprimir um padrão pode ocorrer por diversas maneiras. Em geral, o rodo espalha a tinta que se encontra sobre uma tela. Após espalhada a tinta, o rodo exerce uma força sobre a área da tela e a tinta é transferida da tela para o substrato, como apresentado na figura 2.3. A técnica é geralmente usada para tintas com alta viscosidade, pois tintas com baixa viscosidade podem passar pela trama da tela e borrar o padrão a ser impresso sobre o substrato. [19-21].

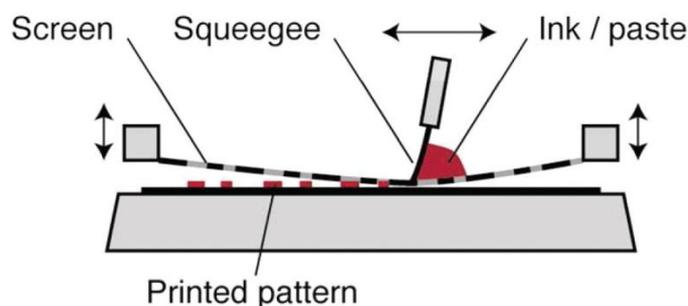


Figura 2.3: Ilustração da técnica de serigrafia. Imagem retirada e modificada da referencia [21].

Para cada técnica de impressão e filme que se pretende formar tem-se uma relação de parâmetros que a tinta deve possuir. Um dos principais parâmetros a ser avaliado é a viscosidade da tinta. A tabela 2.1 apresenta alguns parâmetros avaliados numa tinta e os intervalos de viscosidade que deve possuir para ser utilizada em algumas técnicas de impressão.

Tabela 2.1: Comparação do filme formado pela técnica de impressão utilizada. Tabela retirada e modificada da referência [19].

Technique	Ink waste	Pattern	speed	Ink preparation	*Ink viscosity (cP)	Wet thickness (μm)	R2R compatible
Spincoating	5	0	-	1	1	0-100	No
Doctor blade	2	0	-	1	1	0-100	Yes
Casting	1	0	-	2	1	5-500	No
Spraying	3	0	1-4	2	2-3	1-500	Yes
Knife-over-edge	1	0	2-4	2	3-5	20-700	Yes
Meniscus	1	0	3-4	1	1-3	5-500	Yes
Curtain	1	3	4-5	5	1-4	5-500	Yes
Slide	1	3	3-5	5	1-3	25-250	Yes
Slot-die	1	1	3-5	2	2-5	10-250	Yes
Screen	1	2	1-4	3	3-5	10-500	Yes
Ink jet	1	4	1-3	2	1	1-500	Yes
Gravure	1	2	3-5	4	1-3	5-80	Yes
Flexo	1	2	3-5	3	1-3	5-200	Yes
Pad	1	2	1-2	5	1	5-250	Yes

*Viscosidade da tinta: 1 (muito baixa < 10 cP), 2 (baixa 10-100 cP), 3 (media 100-1000 cP), 4 (alta 1000-10.000), 5 (muito alta 10.000-100.000 cP). Cada 1.000 cP equivale a 1 Pa.s.

A partir da tabela 2.1, existe um intervalo de viscosidade das tintas condutoras para cada técnica de impressão. Na técnica de serigrafia, este intervalo de viscosidade está relacionado diretamente com a definição do filme formado, pois, como aponta

Krebs em seus artigos, tintas com baixo valor de viscosidade podem passar através da malha da tela serigráfica e prejudicar a definição do filme que se pretende formar [18-21].

A escolha da tela adequada está relacionada com a trama da tela. A tela é confeccionada a partir de uma trama cruzada de fios de nylon ou poliéster. Esta trama se dá através do entrelaçamento dos fios na tela e a abertura entre esses fios é conhecida como lineatura. É pela abertura da trama que a tinta passa para se desenhar um padrão sobre o substrato. Esta abertura é definida pelo número de fios que a tela possui por centímetro quadrado. Assim, quanto menor o número de fios em um centímetro quadrado da tela, maior será o tamanho da lineatura (abertura entre da trama da tela) e quanto maior o número de fios por centímetro quadrado, menor será o tamanho da lineatura [25]. Esta relação é ilustrada na figura 2.4.

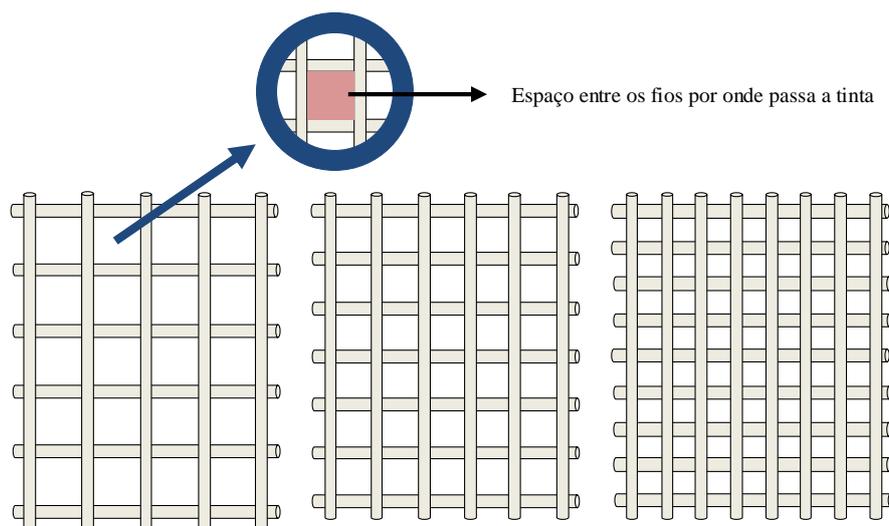


Figura 2.4: Esquema Ilustrativo de três telas com diferentes tamanhos de lineatura.

Apesar de não existir uma relação direta do número de fios da tela pela viscosidade da tinta, sabe-se que a definição e a qualidade do filme dependem basicamente desses dois fatores, pois podem ocorrer dois processos que irão prejudicar a formação e a qualidade do filme: a tinta poderá escorrer pela tela antes de ser transferida com o rodo para o substrato, e a tinta poderá obstruir a abertura da lineatura da tela serigráfica. Portanto, para tintas com alta viscosidade recomenda-se o uso de

telas com um menor número de fios (40 fios/cm², 60 fios/cm², 77 fios/cm², por exemplo) e para tintas com baixa viscosidade a utilização de telas com maior número de fios (120 fios/cm², 150 fios/cm² e 180 fios/cm², por exemplo). Como a tinta apresentou baixos valores de viscosidade foi utilizado nesse trabalho uma tela de 180 fios/cm² para confecção dos filmes preparados com as tintas condutoras.

2.2. Polímeros

A palavra polímero tem origem do grego *Poli*, que significa “muitos”, e de *Mero*, que significa “parte” ou “unidade” que se repete. Assim, um polímero é definido como sendo macromoléculas compostas por várias unidades de repetição denominadas meros, unidas por ligação do tipo covalente [23]. Os polímeros podem ser oriundos de materiais orgânicos, fornecido pela natureza (como borracha, celulose) ou sintetizados pelo homem [PE (Polietileno), PVC (Policloreto de Vinila), etc.]. Os polímeros tem um vasto campo de aplicação comercial devido suas propriedades físicas e químicas ao se produzir e sintetizar o material.

As ligações entre os meros de um polímero formam uma cadeia polimérica. A cadeia pode ser **linear**, no qual o polímero é composto de uma única cadeia principal, **cadeia ramificada**, no qual surgem prolongamentos (longos ou curtos) da cadeia principal e **cadeia com ligações cruzadas**, em que os segmentos da cadeia estão unidos entre si. Dependendo do tipo de cadeia e número de meros, o polímero pode possuir variações em suas características físico-químicas, acarretando mudanças em propriedades como densidade, temperatura de fusão, porcentagem cristalina, temperatura de transição vítrea [23, 24].

A grande vantagem na utilização dos polímeros na confecção de materiais é sua capacidade de se processá-lo via rota líquida. Esta possibilidade viabiliza o emprego deste material na indústria na formação de tintas, vernizes, adesivos e que possam ser depositados por técnicas de impressão que demandam menor custo ao produto final [18, 23, 25]. Dentro da rota líquida existe a possibilidade de se confeccionar blendas poliméricas utilizando dois ou mais polímeros e a inserção de materiais inorgânicos na cadeia polimérica, modificando as características físicas, como resistência mecânica, ou características químicas, como condutividade elétrica a partir da dopagem.

2.2.1. Polímeros condutores

Polímeros condutores são materiais que estão sendo incorporados em dispositivos eletrônicos devido às suas propriedades elétricas serem semelhantes com a dos metais. A ideia de se unir propriedades elétricas de metais com as mecânicas dos polímeros teve início nos anos 50 com a incorporação de dopantes em materiais poliméricos, confeccionando os primeiros polímeros semicondutores extrínsecos (pois a carga elétrica é adicionada). Contudo, estudos posteriores mostraram que ao dopar-se o polímero sem a incorporação de cargas condutoras o mesmo tinha sua condutividade aumentada. Assim, surgiram os polímeros condutores intrínsecos [26, 27]. O primeiro trabalho relacionado à condutividade em polímeros ocorreu com Shirakawa *et al*, em 1977, a partir da dopagem do poliacetileno com agentes oxidantes ou redutores. A partir da dopagem pode-se controlar a condutividade elétrica do polímero passando de um estado isolante para um estado semicondutor/condutor [26].

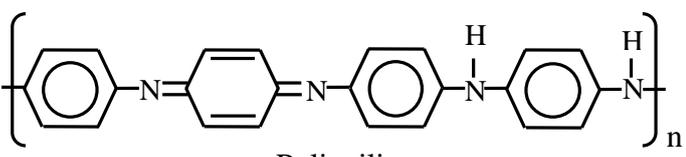
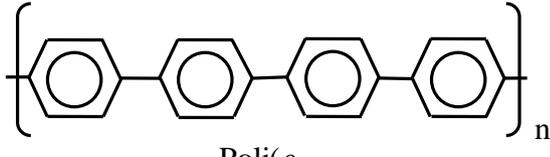
Polímero condutor	Condutividade S/cm ⁻¹
 <p>Poliacetileno</p>	10 ³ a 10 ⁶
 <p>Polianilina</p>	10 a 10 ³
 <p>Poli(p-</p>	500

Figura 2.5: Estrutura molecular de polímeros condutores intrínsecos e suas respectivas condutividades.

A condutividade elétrica em um polímero semiconductor ocorre devido à presença de ligações simples e duplas existentes entre os átomos de carbono na cadeia principal de um polímero. As ligações conjugadas permitem que haja um fluxo de elétrons através do material devido ao surgimento de bandas de energia em uma cadeia polimérica, que, ao ser dopado, tornam o polímero condutor ou semiconductor. A figura 2.5 apresenta alguns dos polímeros intrínsecos mais utilizados.

A primeira teoria a explicar a condutividade elétrica em polímeros baseou-se na teoria de bandas em materiais semicondutores inorgânicos. A estrutura do átomo de carbono apresenta uma distribuição eletrônica nos níveis $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. A ligação de um átomo de carbono é representada pela quantidade de orbitais existentes e depende da hibridização, que pode variar de sp , sp^2 e sp^3 , formando ligações simples (uma ligação σ) e/ou duplas (uma ligação σ e uma ligação π) e triplas (uma ligação σ e duas ligações π). Para um átomo de carbono isolado, os níveis de energia são bem definidos e o preenchimento de seus orbitais respeita o princípio de exclusão de Pauli, no qual cada orbital pode receber até dois elétrons com spins opostos. Contudo, quando se tem a junção de vários átomos de carbono, como no caso de um polímero, seus orbitais atômicos se sobrepõem formando bandas contínuas de energia. A formação das bandas de energia foi demonstrada a partir do efeito fotoelétrico no trabalho de Pireaux e Caudano [28].

A figura 2.6 apresenta um dos resultados obtidos por Pireaux e Caudano. Nesta figura pode-se observar a presença de dois picos para a molécula de metano, um com uma energia de 14 eV e o outro com uma energia de 23 eV. Quando a molécula de metano faz ligação com outro átomo de carbono, observa-se um novo pico de energia em 23 eV. Esse pico representa o desdobramento do nível de energia da ligação entre duas moléculas de alcano. A partir de um número muito grande de átomos na cadeia polimérica, os picos começam a ser indistinguíveis devido a sobreposição dos orbitais moleculares dos átomos de carbono. Esse intervalo, praticamente contínuo de energia é denominado de banda de energia.

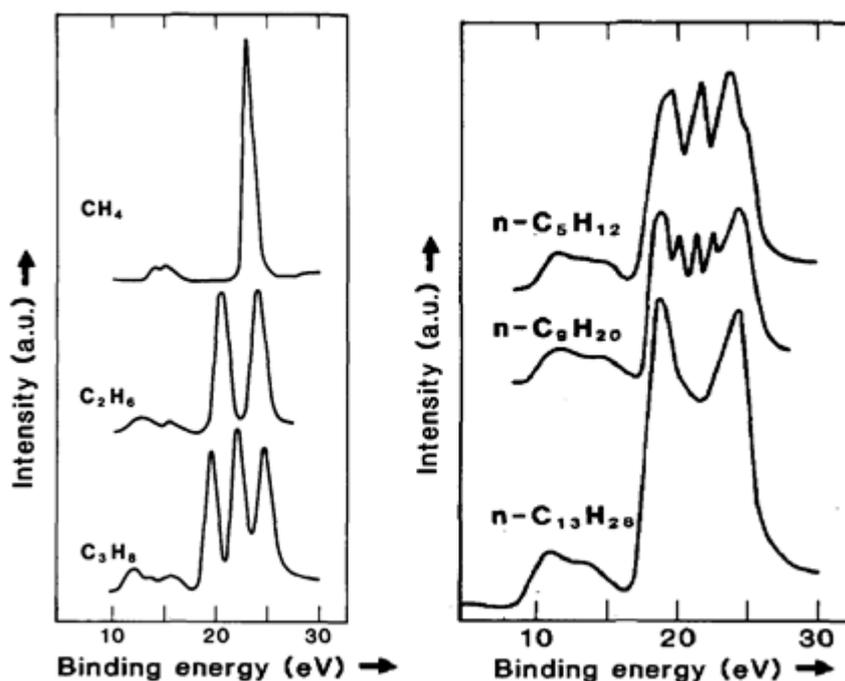


Figura 2.6: Desdobramento dos picos de energia das moléculas de alcano ao se aumentar a cadeia polimérica. Imagem retirada e modificada da referência [28].

Para cadeias poliméricas que apresentam ligações simples, a cadeia é formada unicamente por ligações simples ou σ , provenientes do orbital sp^3 , sendo que os orbitais comportam dois elétrons com spin distintos, dando origem a uma banda totalmente preenchida e um material isolante. Para cadeias poliméricas que possui ligações simples e duplas alternadas (polímeros conjugados), a configuração de menor energia será aquela em que o carbono apresenta três orbitais híbridos sp^2 e um orbital p_z , localizado perpendicularmente ao plano dos orbitais híbridos sp^2 [1,2, 18, 53]. Na ligação dupla entre dois átomos de carbono, um dos orbitais híbridos dos átomos se liga frontalmente formando uma ligação σ e os orbitais p_z se aproximam lateralmente formando uma ligação π (ligante) e π^* (não ligante), conforme pode ser observado na figura 2.7.

Para a molécula no estado fundamental, as ligações π formam um orbital molecular totalmente preenchido enquanto que as ligações π^* formam um orbital molecular totalmente vazio. Para moléculas com cadeias longas, a existência de ligações π e π^* formam dois orbitais de energia conhecidas como HOMO (*highest occupied molecular orbital*) orbital molecular de mais alta energia, presente na banda de valência,

e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) orbital molecular de mais baixa energia, presente na banda de condução (Figura 2.8). A diferença de energia entre o HOMO e LUMO é o valor da energia proibida do material, também conhecido como energia de *bandgap* ou *gap* (E_g). O valor do *gap* é sempre menor que 3 eV e confere aos polímeros conjugados propriedades de semicondutor [1,2].

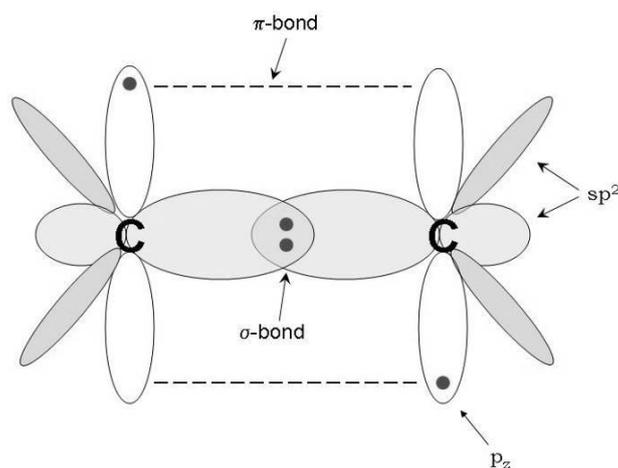


Figura 2.7: Ligação π e σ formado pela sobreposição dos orbitais p_z e sp^2 . Figura retirada e modificada da referencia [29].

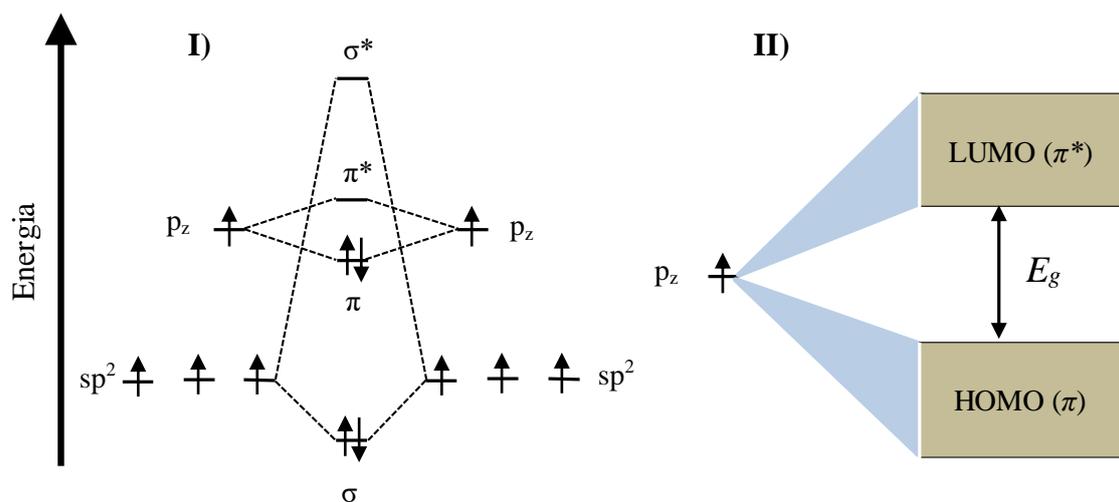


Figura 2.8: I) Diagrama de energia dos orbitais moleculares mostrando que o orbital π está totalmente preenchido enquanto que o orbital π^* está totalmente vazio. As setas representam os

elétrons com spin opostos. II) Representação das bandas contínuas de energia formado pelas várias ligações π e π^* da cadeia polimérica.

A condutividade elétrica em polímeros pode ser alterada a partir de sua dopagem. A dopagem ocorre através de agentes dopantes, em analogia com os semicondutores, contudo a presença de agentes dopantes para dopar o polímero pode chegar a 50 % em massa do composto. O processo de dopagem pode ocorrer por redox, que consiste na perda (oxidação) ou ganho (redução) de elétrons no polímero. Quando o polímero está sobre a ação de agentes oxidantes ou redutores, um elétron é retirado do orbital π ou um elétron é colocado no orbital π^* [18,26,30].

Neste trabalho foi utilizado o polímero condutor PEDOT:PSS que consiste na junção do polímero conjugado PEDOT com o PSS para formação da blenda. O PEDOT:PSS tem sua condutividade aumentada com a adição de componentes, como etileno glicol, glicerol, dimetilsulfóxido (DMSO), etc, e sua condutividade pode ser comparada aos óxidos condutores transparentes, como o ITO. Neste trabalho, utilizou-se o etileno glicol como co-solvente para aumentar a condutividade do polímero condutor [65]. Sua utilização foi de 5 % em volume com relação à solução de PEDOT:PSS.

2.3. Materiais ORMOSIL

Silicatos Organicamente Modificados (*Organically Modified Silicates*) ORMOSILs é uma classe de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos com características vítreas e vítreas cerâmicas. São formados a partir de alcóxidos que são assim denominados por possuírem ligações metal-oxigênio-carbono, diferenciando dos *organometálicos* que possuem ligações entre metal-carbono [31-35]. Os alcóxidos são sistemas precursores porque reagem com a água. Esta reação é chamada de hidrólise devido aos íons hidroxila se ligarem aos átomos de metal liberando álcool ou água na reação [31]. A junção de várias moléculas de alcóxidos é conhecida como reação de condensação ou polimerização e pode formar estruturas tridimensionais. O alcóxido mais comum contém um átomo de silício na estrutura e a hidrólise do alcóxido precursor ocorre em água ou solvente orgânico na presença de um catalisador, ácido ou

base, para iniciar a reação [18, 31, 34, 36]. Esta reação química é conhecida como processo sol-gel e promove a formação de uma rede.

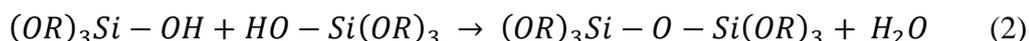
A terminologia sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas (com dimensão entre 1 – 1000 nm) em um líquido. Gel é uma rede interconectada rígida e insolúvel que apresenta poros com dimensões microscópicas [18, 34, 36]. A transição do processo sol-gel consiste, basicamente, na formação de uma rede inorgânica a partir de uma reação química de uma solução a baixas temperaturas. O estudo com reação do tipo sol-gel teve início com Ebelmen, que preparou o primeiro alcóxido metálico a partir do SiCl_4 e álcool [34,36]. Esta reação produziu o tetraetilortosilicato (TEOS) ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), que em condições ácidas passa do estado sol para um gel húmido devido a reação de hidrólise em razão da humidade presente na atmosfera.

A reação completa de um material no processo sol-gel pode ser dividida em três etapas, conforme apresentado abaixo:

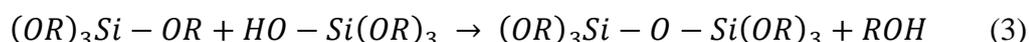
Reação de hidrólise



Reação de condensação aquosa



Reação de condensação alcoólica



Sendo R um radical alquil e ROH um álcool.

Dependendo da quantidade de água, temperatura e catalisador presentes na reação, a hidrólise pode ser completa ou incompleta [31, 34]. A utilização de um material ORMOSIL neste trabalho é devido a dois fatores importantes: o primeiro refere-se a suas propriedades físicas. Após a retirada do solvente o material forma um

filme que se torna insolúvel. O segundo é devido a sua transparência óptica na região do visível. O material ORMOSIL utilizado neste trabalho é o 3-glicidoxipropil-trimetilsilano (GPTMS).

2.4. Aditivos

Aditivos são materiais incrementados na composição de tintas, composto por uma gama muito grande de componentes e que são empregados em baixas concentrações na formulação da tinta (em geral, menor que 5 %). Esses materiais possuem características que melhoram algumas propriedades da tinta, como aumento da proteção anticorrosiva, dispersantes de pigmentos, bloqueadores de raios UV, controle na formação de espuma, melhoramento nas propriedades reológicas da tinta, etc. Os aditivos que serão citados a seguir foram utilizados para adequar e melhorar as características finais da tinta para sua utilização em serigrafia.

2.4.1. Espessante

Materiais desenvolvidos a base de celulose tem atraído grande interesse devido a sua formação de cristais líquidos ao se processá-los em soluções. Esses materiais possuem um grande número de aplicações devido a grande quantidade de matéria prima encontrada na natureza, seu fácil processamento e por serem biodegradáveis [37]. Uma das suas principais aplicações está na indústria têxtil como espessante devido à possibilidade de se alterar as características reológicas da tinta ou pasta de impressão. Este processo é importante, pois pode melhorar as condições da tinta para obter-se padrões mais nítidos e evitando que haja má formação na impressão do filme [38]. Neste trabalho, o espessante utilizado na formulação das tintas foi fornecido pela empresa TICON.

2.4.2. Antiespumante

A espuma é definida como dispersões de bolhas de gás em um líquido e apresenta uma pequena dimensão da espessura do filme líquido, que pode variar de alguns nanômetros até milímetros, dependendo da natureza e tempo de vida da espuma

[55]. Para o surgimento da espuma é necessário haver um agente espumante, que exhibe propriedades anfifílicas, podendo ser partículas finamente divididas características que as mantenham na interface líquido-ar, ou substâncias tensoativas, que apresentam uma parte de sua molécula com características hidrofílicas e outra hidrofóbica.

Antiespumantes são aditivos utilizados em processos indústrias para reduzir ou eliminar o volume indesejável de espuma em diferentes tecnologias, como produção de papel, processo alimentício, produção de tinta, processo de produção de açúcar, etc [56]. Os principais aditivos usados como antiespumantes são à base de silicone, poliésteres, álcoois, e ésteres graxos. Em sua maioria, esses compostos são emulsificados e seu uso se limita ao controle ou eliminação da espuma, não causando alterações na reologia do produto. A utilização de antiespumante na preparação da tinta foi devido a formação causado pela presença do PSS na blenda de PEDOT:PSS. O antiespumante usado na produção das tintas foi fornecido pela empresa TICON.

2.4.3. Coalescentes

Coalescentes são materiais utilizados na produção de tintas e são utilizados para alterar as suas propriedades de secagem. Esse processo ocorre devido ao coalescente possuir um ponto de ebulição maior que o solvente da tinta, dando à tinta a característica de baixa taxa de evaporação do solvente, o que auxilia na melhora da formação e da aparência do filme. Os coalescentes são normalmente utilizados em tintas a base de água, pois elas possuem uma rápida secagem o que pode ocasionar muitas vezes má formação do filme. O coalescente utilizado na preparação da tinta foi fornecido pela empresa TICON.

2.5. Compósitos

Compósito é a combinação de dois ou mais materiais que contém estruturas e propriedades físicas e/ou químicas diferentes, produzindo novos materiais com propriedades superiores ao dos materiais que compõe o compósito. A utilização de compósitos tem grande interesse devido à possibilidade de se combinar materiais orgânicos e inorgânicos que podem ser utilizados na confecção de dispositivos. Os compósitos possuem grandes vantagens por apresentarem multifuncionalidades e são de

grande interesse em diferentes áreas, como eletrônica, medicina, informática, e entre outros [39-42]. Um exemplo de compósitos foi empregado na construção de dispositivos eletroluminescentes. Este compósito era formado por uma blenda polimérica e um material inorgânico. A blenda era composta de um polímero semiconductor dopado, que era responsável pelo transporte de cargas do dispositivo, um polímero isolante, que fornecia estabilidade mecânica ao material, e o material inorgânico era composto por um silicato que fornecia as propriedades luminescentes do dispositivo [43-45]. Outro compósito foi formado para confecção de eletrodos transparentes. Um trabalho aplicou uma composição de um polímero condutor e um ORMOSIL para confecção de eletrodos que foram depositados pela técnica de *spray* [17, 18].

O compósito formado neste trabalho é composto pela fase condutora, que é constituído de um polímero condutor (PEDOT:PSS), uma fase inorgânica que é constituída por um ORMOSIL (GPTMS) que irá promover estabilidade mecânica dos filmes e por aditivos, como o espessante que irá adequar a viscosidade da tinta, um antiespumante que inibirá a formação de espumas e um coalescente, que irá melhorar uniformidade dos filmes.

2.6. Teoria da percolação

A teoria da percolação foi introduzida por Broadbent e Hammersley na década de 50 em um problema matemático quando investigaram o fluxo de um fluido em um meio aleatório. A teoria da percolação consiste num conceito estatístico que descreve a formação de aglomerados infinitos de partículas ou de “caminhos ligados”, ou seja, se um sistema possui duas formações, existe uma distribuição sequencial de partículas entre as extremidades do sistema, em que pode haver muitos “caminhos ligados” entre as extremidades deste sistema [57, 58]. A figura 2.9 ilustra um sistema formado por células brancas e pretas.

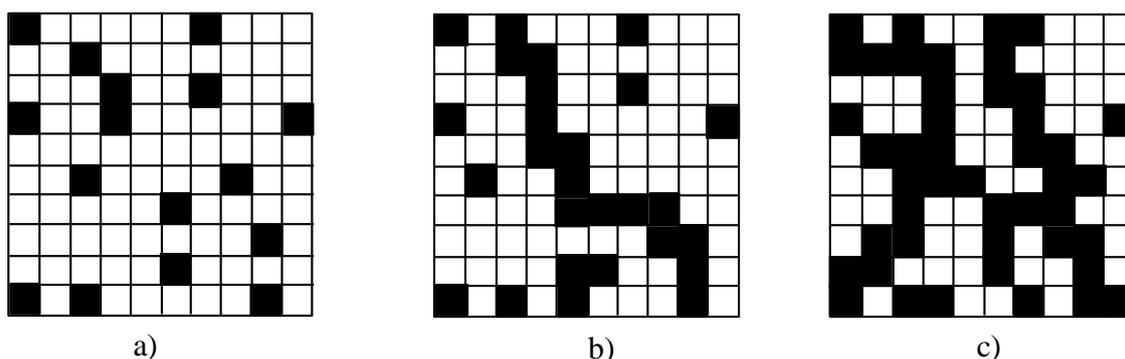


Figura 2.9: Ilustração de vários sistemas: a) sistema não percolado, b) sistema percolado por um único “caminho ligado”, c) sistema percolado por vários “caminhos ligados”.

Pode haver muitos “caminhos percolados” existentes entre as extremidades do sistema, mas se houver pelo menos um caminho conectando as extremidades do sistema ele é considerado percolado.

A partir do sistema acima citado, a tinta preparada neste trabalho pode ser relacionada com o sistema em que as células pretas representam o polímero condutor PEDOT:PSS e as células brancas representam o GPTMS e aditivos incorporados. Em trabalhos anteriores, a deposição do composto PEDOT:PSS/GPTMS foi realizado pela técnica de *spray* e foi variada a proporção em massa dos materiais, em que se pode realizar uma avaliação de sistemas que não estavam percolados, devido a baixa quantidade de PEDOT:PSS e de sistemas percolados devido ao aumento na quantidade do polímero condutor. Neste trabalho, as tintas foram preparadas utilizando 50 % em massa de PEDOT:PSS na composição das tintas, o que caracteriza uma contração acima da percolação [18]. A concentração de percolação foi observada no trabalho descrito na referência 18 mostrando que a concentração mínima para o composto percolar é, em massa, de 40/60 PEDOT:PSS/GPTMS. Assim, a formação de compostos acima da concentração de percolação garante que os filmes apresentem características semelhantes a do polímero puro.

Capítulo 03

3. Materiais e métodos

Nesta seção do trabalho serão apresentados os materiais utilizados na preparação da tinta condutora e a metodologia empregada para preparação da tinta. Também será abordada a metodologia e os equipamentos empregados na caracterização reológica da tinta condutora e na caracterização elétrica, óptica e térmica dos filmes formados com a tinta condutora.

3.1. Materiais

Nesta etapa do trabalho serão apresentados os materiais utilizados na confecção da tinta condutora.

3.1.1. PEDOT:PSS

O poli(3,4-etileno dioxitiofeno): poli(estireno sulfonado) [*Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)*] PEDOT:PSS é um polímero condutor que pode ser preparado a partir da polimerização oxidativa do monômero 3,4 etilenodioxitiofeno (EDOT). Se o EDOT for polimerizado na presença do poli(estireno sulfonado) (PSS), uma dispersão gel particulada polieletrólítica é formada, que dependendo da concentração dos componentes pode ser estável por anos. O tamanho das partículas varia entre 20 – 500 nm e a sua condutividade pode chegar a 1000 S/cm [18]. O PEDOT:PSS é um polímero condutor que possui propriedades como boa formação de filmes, transparência óptica na luz visível e alta condutividade elétrica [46]. É um material muito empregado na composição de dispositivos eletrônicos com aplicações em células solares como corantes sintéticos, células de combustíveis, supercapacitores e dispositivos termoelétricos [47]. O PEDOT:PSS utilizado no trabalho foi fornecido pela *HERAEUS* e, a seguir, é apresentada a estrutura planar da blenda de PEDOT:PSS.

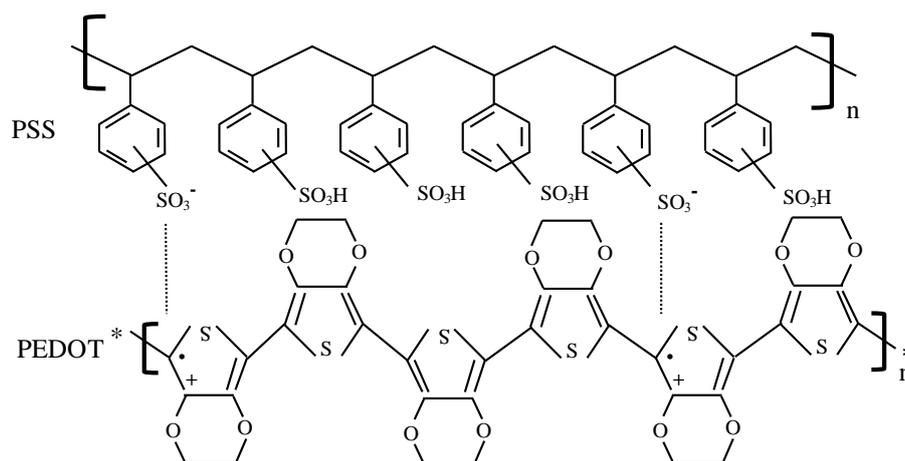


Figura 3.1: Estrutura molecular plana de uma blenda de PEDOT:PSS.

3.1.2. GPTMS

O GPTMS (3-glicidoxipropil-trimetilsilano) é um alcóxido que possui três radicais orgânicos CH₃ hidrolisáveis e um grupo orgânico epóxi. Ele apresenta condutividade da ordem de 10⁻⁹ S/cm e transparência na região da luz visível. O GPTMS possui aplicações na produção de revestimento e também na área óptica devido a sua elevada transparência [18]. O GPTMS usado nesse trabalho é da Σ-Aldrich, código 440167. Abaixo é apresentada sua estrutura química.

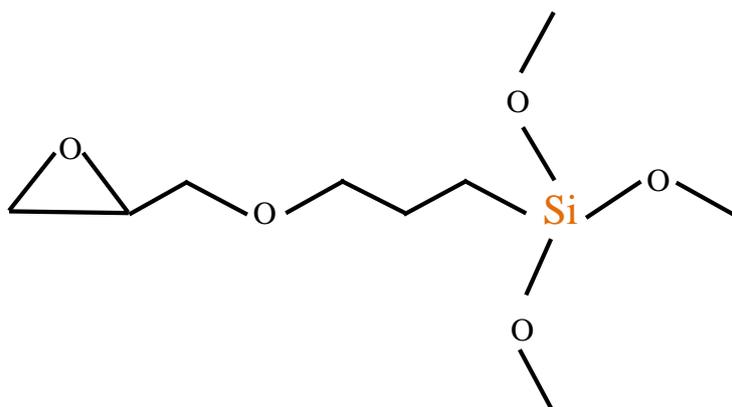


Figura 3.2: Estrutura química de uma molécula de GPTMS.

3.1.3. Aditivos

Espessante Antiespumante e Coalescente

O espessante utilizado na preparação das tintas é um éter derivado da celulose que apresenta grupos hidroxilas em sua estrutura química. É utilizada em várias formulações químicas em indústrias alimentícias, farmacêuticas, tintas e cosméticos [48,49]. As soluções utilizando o espessante são dissolvidas em meio aquoso formando uma fase aquosa/cristalina, auxiliando na transparência dos filmes formados.

Antiespumantes e coalescentes são produtos muito utilizados em indústrias têxtil para melhorar a qualidade da tinta. Eles são empregados em pequenas quantidades em fração volumétrica não comprometendo as propriedades reológicas da tinta.

3.2. Métodos

Nesta seção será apresentada a metodologia utilizada para limpeza dos substratos que foram empregados na deposição dos filmes, a metodologia usada para preparação das tintas e, posteriormente, a fabricação dos filmes usando a técnica de serigrafia sobre o substrato de vidro e, por fim, a deposição dos eletrodos.

3.2.1. Limpeza dos substratos

A limpeza realizada nos substratos consistiu na retirada das impurezas e gorduras para deposição da tinta. A limpeza foi realizada nas seguintes etapas:

- I) Os substratos foram lavados em água corrente utilizando um detergente neutro, esfregando cuidadosamente com a ponta dos dedos. O detergente foi retirado e os substratos foram levados em um béquer contendo água destilada com detergente.

- II) Esta solução foi aquecida a uma temperatura de 100 °C durante 5 minutos. Após esse período, os substratos foram lavados com água destilada por três vezes para retirada total do detergente.
- III) Retirada água destilada, foi adicionado ao béquer acetona. O béquer é aquecido a temperatura de ebulição por 5 minutos.
- IV) Retirada acetona, foi acrescentado álcool isopropílico no béquer e aquecido à temperatura de ebulição por 5 minutos.
- V) Após esse processo, os substratos foram retirados do béquer com álcool isopropílico e secados utilizando um jato de ar seco.

3.2.2. Preparação da tinta condutora

I) Hidrólise do GPTMS

A tinta condutora foi preparada a partir do precursor GPTMS. O precursor foi hidrolisado utilizando uma ponta ultrassônica da marca SONIC & MATERIALS INC., modelo VCX 130PB, adicionando 10 mL do precursor com 3 mL de água deionizada e 4 mL de etanol dentro de um béquer. Esta solução foi levada a ponta ultrassônica a uma potencia de 70 % e durante o processo foi adicionado o catalisador ácido nítrico (HNO₃) para que a hidrólise do GPTMS ocorra.

II) Preparação da tinta condutora

No desenvolvimento do trabalho foram preparadas distintas tintas, com suas propriedades reológicas adequadas para ser utilizada em serigrafia. Essas tintas foram nomeadas com dois números, em que o primeiro se refere a quantidade de solvente retirado do polímero condutor e o segundo número se refere a quantidade de aditivo presente na tinta. Assim, foram preparadas 4 tintas: **tinta 1.0**, indicando que foi retirado 35 % em massa do solvente da solução de PEDOT:PSS e foi adicionado o espessante como aditivo; a **tinta 1.1**, em que foram adicionados o espessante e antiespumante e a **tinta 1.2**, que foram adicionando três aditivos, o espessante, o antiespumante e o coalescente. A preparação da **tinta 2.2** foi realizada retirando-se 50 % em massa do

solvente da solução de PEDOT:PSS e acrescentado os três aditivos. A separação e apresentação das tintas nessas categorias foi devido a adição dos aditivos que ocorreram em diferentes etapas, pois os mesmos foram acrescentados nas preparações das tintas para que fosse possível melhorar a formação dos filmes.

Na preparação das tintas, foram adicionados 5 % em volume de etileno glicol na solução de PEDOT:PSS para aumentar a condutividade do polímero. A preparação da tinta 1.0, adicionou-se em um béquer a solução de PEDOT:PSS mais etileno glicol e foi retirado 35 % do solvente dessa solução. Em seguida, foi adicionado 40 % em massa do espessante e 10 % do GPTMS hidrolisado. A solução permaneceu em agitação constante por 4 horas.

A tinta 1.1 foi preparada, em um béquer, retirando-se 35 % do solvente da solução de PEDOT:PSS com etileno glicol. Após esse processo, foi colocado 40 % em massa do espessante, 10 % em massa do material *ORMOSIL*, permanecendo em agitação constante por 4 horas. Em seguida, foi adicionado até 1 % em volume de antiespumante a solução, permanecendo em agitação constante por 4 horas para preparação da tinta. A tinta 1.2. foi preparada retirando-se 35 % do solvente da solução de PEDOT:PSS com 5 % em volume do etileno glicol. Em seguida, foi adicionado 40 % em massa de espessante e 10 % massa do material *ORMOSIL*. Esta solução permaneceu em agitação constante por 4 horas. Posteriormente, foi adicionado a solução até 1 % em volume de antiespumante que ficou em agitação por 4 horas. Após esse processo, foi adicionado até 3 % em volume de coalescente na solução, permanecendo em agitação constante por 4 horas para preparação da tinta.

A preparação da tinta 2.2 foi realizada adicionando a solução de PEDOT:PSS em um béquer com 5 % em volume de etileno glicol, e retirando-se 50 % do solvente da solução. Posteriormente, foi adicionado 40 % em massa do espessante e 10 % em massa do material *ORMOSIL*. A solução permaneceu em agitação constante por 4 horas. Em seguida, foi adicionado até 1 % de antiespumante a solução que permaneceu em agitação constante por 4 horas. Após esse processo, foi adicionado até 3 % de coalescente na solução, que permaneceu em agitação constante por 4 horas para preparação da tinta.

3.2.3. Filmes preparados com a tinta condutora

Os filmes foram preparados a partir da técnica de serigrafia. Eles foram depositados sobre substratos de vidros, com dimensões de 8 cm por 8 cm. As impressões dos filmes foram realizadas utilizando uma tela com malhas de poliéster, de 180 fios/cm². Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro a temperatura ambiente e levados a estufa a 60 °C por 2 horas para retirada do solvente. A figura 3.3 apresenta o filme formado sobre o substrato de vidro.



Figura 3.3: Imagem do filme preparado com a tinta azul usando a tela de 180 fios/cm².

3.2.4. Deposição dos eletrodos

Foram depositados dois eletrodos de tinta prata da DuPont, PE825 sobre os filmes. O processo consistiu na deposição por serigrafia no qual se utilizou uma tela de 77 fios/cm². Os eletrodos foram depositados nas extremidades do filme, possuindo dimensões de 0,5 cm de largura e 6 cm de comprimento. Os filmes foram levados a uma estufa por 4 horas a 60 °C para retirada do solvente dos eletrodos de prata. A figura 3.4 mostra a arquitetura do dispositivo pronto.

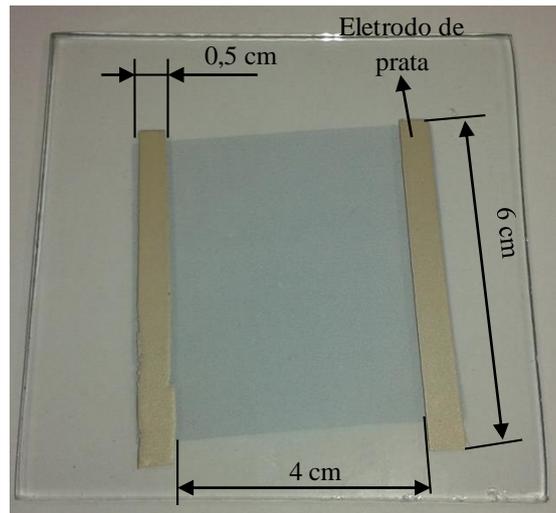


Figura 3.4: Arquitetura dos dispositivos com os eletrodos de tinta prata.

3.2.5. Caracterização reológica

A caracterização reológica consistiu na medida de viscosidade das soluções utilizando-se um reômetro de torque, que se encontra na empresa TICON, da marca Instruments LTD, modelo AR 2000ex, como apresentado na figura 3.5.



Figura 3.5: Imagem de um reômetro de torque utilizado nas análises de viscosidade das tintas.

A realização da medida reológica consiste em depositar uma quantidade de amostra sobre o prato que se encontra na base inferior do reômetro que está a uma temperatura constante de 20 °C. A haste superior permanece sobre a amostra e exerce um torque no sentido horário para análise da viscosidade. Os dados obtidos são coletados e analisados em um computador.

3.2.6. Caracterização elétrica

A caracterização elétrica DC foi realizada obtendo-se curvas I vs. V (Corrente versus Tensão) das amostras. As medidas foram realizadas utilizando uma fonte de tensão e corrente da Keithley, modelo 2410, que varia a tensão aplicada de 0 V à 1100 V e corrente aplicada de 0 à 20 mA ou 0 à 1 A. A fonte foi acoplada a um computador usando um cabo GPIB-USB para aquisição dos dados, como mostra a figura 3.6.



Figura 3.6: Esquema ilustrativo do aparato experimental usado para as medidas I vs. V a temperatura ambiente.

A caracterização elétrica das amostras preparadas com as distintas tintas azul foi realizada utilizando uma tensão de operação de -10 V a 10 V, no qual se obteve como resposta uma corrente elétrica que gerou um gráfico I vs. V. A tensão foi aplicada entre os eletrodos de tinta prata e a caracterização ocorreu a partir da lei de Ohm que, através do coeficiente angular, forneceu a resistência elétrica dos filmes. A equação 4 mostra a relação encontrada nas medidas de I vs. V:

$$V = R.I \quad (4)$$

em que V é a tensão aplicada, I é a corrente medida e R a resistência da amostra.

Dada a relação entre resistência e resistividade, é possível determinar a condutividade elétrica das amostras. A equação 5 mostra como as características geométricas, como espessura, comprimento e a área da amostra estão relacionados com a resistência e resistividade dos filmes:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (5)$$

em que ρ é a resistividade do material, L o comprimento da amostra e A é a área da seção transversal do filme. Como a área da amostra depende da espessura ω e da largura h , podemos escrever a relação da equação 5 como sendo:

$$R = \rho \frac{L}{\omega.h} \quad (6)$$

Conhecendo a razão entre L e h e sabendo que a resistividade elétrica é o inverso da condutividade elétrica, pode-se reescrever a equação 6 da seguinte forma:

$$\sigma = \frac{L}{R.\omega.h} \quad (7)$$

Através da equação 7 observa-se que a condutividade é um parâmetro que depende do material e não da geometria da amostra.

3.2.7. Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A caracterização por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível é uma técnica que consiste em determinar as características ópticas do material que possui várias aplicações. Esta técnica permite determinar parâmetros físico-químicos de materiais sólidos, líquidos e gasosos em estudo em regiões do espectro eletromagnético que variam do ultravioleta, visível e infravermelho [17, 51]. A espectrofotometria é baseada na lei de Lambert-Beer, que para medidas de absorção em determinado comprimento de onda tem-se a equação 8.

$$I = I_0 e^{-\alpha\omega} \quad (8)$$

Em que I é a intensidade de radiação transmitida, I_0 é a intensidade da radiação incidente sobre a amostra, α é o coeficiente de absorção da amostra e ω é a espessura da amostra. A partir da razão entre a radiação que incide sobre a amostra pela radiação que sai da amostra, tem-se que a transmitância, T , pode ser expressa pela equação 9.

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha\omega} \quad (9)$$

A radiação transmitida por uma amostra pode ser expressa em função da transmitância ou absorbância. A absorbância é dada por:

$$A = -\ln T \quad (10)$$

A caracterização óptica das amostras foi realizada por um espectrômetro UV-Vis, da marca VARIAN, modelo *CARRY 50*. Um feixe de luz com comprimento de onda que varia de 350 nm à 1100 nm atinge a amostra. Após atingir a amostra, parte da luz transmitida é detectada pelo aparelho e os dados gerados foram utilizados para determinar a transmitância ótica das amostra.

3.2.8. Caracterização morfológica

A caracterização morfológica foi realizada pelas imagens obtidas das amostras preparadas com as tintas utilizando um microscópio ótico. As imagens da superfície do filme foram retiradas com o microscópio ótico em condições de luz refletida com um aumento de 50 vezes. As imagens foram analisadas através de um programa de computador preparado no WOLFRAM MATHEMATICA, que avaliou as imagens em regiões que se tinha maior concentração de filme (denominada por regiões escuras) e regiões com baixa concentração de filme (regiões claras). Outro parâmetro encontrado a partir da análise morfológica foi a porcentagem rugosa, que indica o quão rugoso é a superfície da amostra. Quanto maior o valor da porcentagem rugosa menor a uniforme da superfície do filme indicando a formação de um filme irregular.

A análise de perfilometria foi realizado com o intuito de avaliar a espessura dos filmes obtidos com as tintas. O valor é a média obtida pela varredura ao longo da superfície do filme.

3.2.9. Caracterização térmica

O conceito de análise térmica consiste numa variedade de métodos de medidas envolvendo a mudança de temperatura de uma amostra a ser investigada. A mudança na temperatura que a amostra é sujeita serve para avaliar seu estado (temperatura de transição vítrea, capacidade térmica); e alterações nas propriedades físicas da amostra, (como composição química, ponto de ebulição, ponto de fusão, etc.) [59]. As vantagens de se utilizar a análise térmica constitui em usar uma pequena quantidade de amostra, não exigindo preparo e podendo extrair uma variedade de resultados em uma única medida. As técnicas mais utilizadas em análises térmicas são: Termogravimétrica (TG)/Termogravimétrica Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) [60].

A Termogravimetria TG/DTG foi utilizada na caracterização da tinta preparada neste trabalho. Constitui no estudo da variação da massa de uma amostra em função do tempo ou temperatura. A variação de massa pode ocorrer por processos físicos

(evaporação, sublimação, condensação) ou por processos químicos (degradação, queima, oxidação) da amostra [60]. Os dados de perda de massa são obtidos em função da temperatura e, pode-se avaliar a porcentagem de massa que se perde ou ganha ao longo do processo [62]. Uma curva típica de TG é mostrada na figura 3.7.

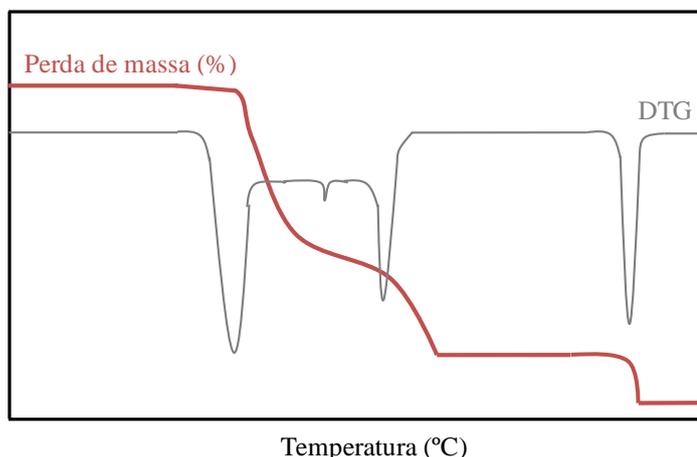


Figura 3.7: Curva característica de análise térmica de TG/DTG.

A partir da curva de TG pode-se avaliar os processos químicos e físicos que parecem ocorrer em um único estágio devido a sua perda ou ganho de massa. Contudo, têm-se a derivada da curva termogravimétrica, DTG, que serve para auxiliar na avaliação das curvas de TG. Essas curvas mostram que mais de uma reação química ou física pode estar acontecendo num intervalo de temperatura enquanto que no processo de TG ele parece ocorrer em um único estágio no mesmo intervalo temperatura.

A caracterização termogravimétrica foi realizada na tinta condutora utilizando-se um equipamento da marca SHIMADZU, modelo *TGA-50*. As medidas foram realizadas em atmosfera de Ar sintético e a quantidade de amostra utilizada nas medidas foi abaixo de 20 mg devido ao limite de peso da balança do equipamento. A vazão utilizada nas análises das amostras foi de 20 mL/min, e a taxa de aquecimento do equipamento para as medidas foi de 4 °C/min, variando da temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) até 600 °C.

A seguir a figura 3.8 apresenta o equipamento usado na caracterização térmica.



Figura 3.8: TGA utilizado para caracterização térmica da tinta condutora.

3.2.10. Metodologia utilizada para aplicação de conceito

A primeira demonstração de conceito foi realizada com a tinta 1.2 e a tinta 2.2, e consistiu na utilização dessas tintas como desmoldador de vidros. Ela consistiu na aplicação de uma tensão d.c. constante ao longo do tempo para avaliar o aquecimento do substrato de vidro sobre o qual filme foi depositado. A aquisição da temperatura foi através de um termopar que foi acoplado do lado contrário que se encontrava o filme no centro do substrato, e os valores de tensão aplicados foram de 12 V, 24 V e 48 V. A espessura do substrato foi de 2,5 mm e as dimensões do filme são de 5 cm de comprimento por 4 cm de largura.

A segunda demonstração de conceito foi realizada com a tinta 2.2 como eletrodo transparente sobre um substrato de vidro empregando uma tela de 77 fios/cm², formando uma arquitetura de 20 mm de largura por 30 mm de comprimento. O

dispositivo eletroluminescente (EL) foi preparado a partir de uma junção de polímero condutor/material ormosil (conferindo estabilidade química e mecânica ao dispositivo)/material fotoluminescente (silicato de zinco dopado com manganês), que foi depositado sobre o eletrodo transparente usando uma tela de 77 fios, formando uma arquitetura de 10 mm de largura por 20 mm de comprimento. Para realizar o contato com o dispositivo EL, foram depositados eletrodos de tinta prata sobre a amostra e o eletrodo transparente, conforme mostra a figura 3.9.

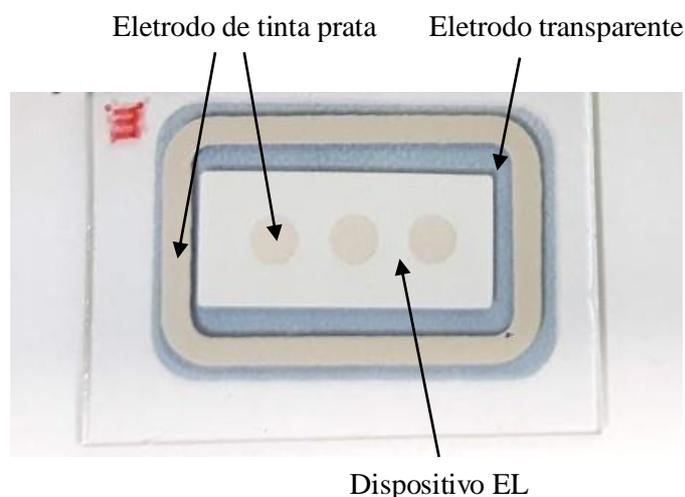


Figura 3.9: Imagem da arquitetura do dispositivo EL.

As medidas foram realizadas utilizando uma fonte de tensão e corrente da Keithley, modelo 2410. O dispositivo operou sobre uma diferença de potencial contínuo aplicado entre o eletrodo transparente e o eletrodo de tinta prata, variando de -350 V a 350 V, no qual se obteve a resposta da luminância e corrente elétrica do dispositivo.

A terceira demonstração de conceito foi produzir antenas para aplicação em RFID utilizando a tinta 2.2. A tinta foi depositada utilizando uma tela de 77 fios/cm² sobre substrato de vidro. Foram preparadas antenas com múltiplas camadas, variando de 1 camada até 12 camadas. A arquitetura da antena é apresentada na figura 3.10. Para caracterização da antena foi utilizado um circuito integrado (CI) Higgs-4 da marca Alien, fixado entre os eletrodos da antena, que estão a uma distância de 2,0 mm. Para

melhor fixação e contato, foi utilizado tinta prata entre os eletrodos da antena e os terminais do chip.

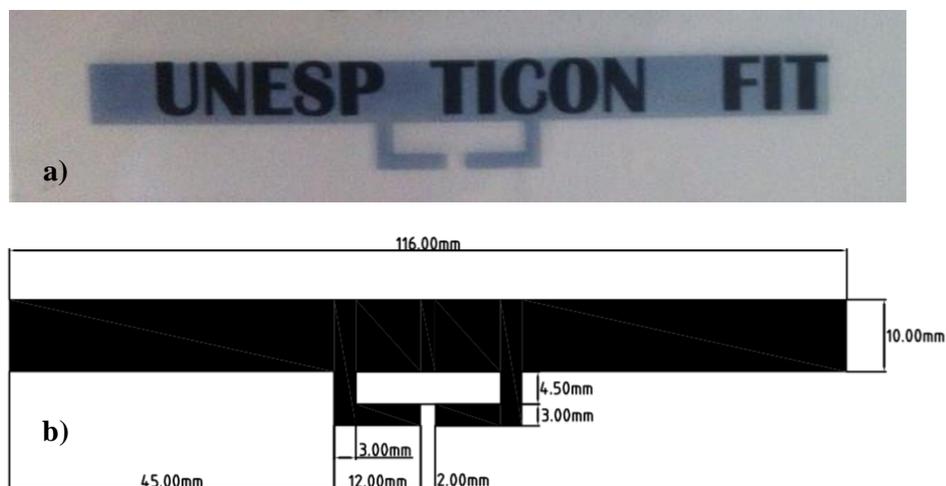


Figura 3.10: a) antena produzida com a tinta 2.2 sobre um substrato de vidro; b) esquema ilustrativo das dimensões da antena.

Os testes foram realizado utilizando um sistema de medidas localizado a 80 cm de distância da etiqueta. Esse sistema combina equipamentos e software para testes em sistemas RFID com variações de potência e frequência de transmissão do sinal de radio frequência. As medidas foram realizadas na empresa FLEX.

Capítulo 04

4. Resultados e discussões

Nesta seção do trabalho serão apresentados os resultados obtidos com a preparação da tinta e formação dos filmes. A primeira etapa consistiu na caracterização e adequação na formulação da tinta para serigrafia. Foram preparadas diferentes formulações de tinta a partir da porcentagem de solvente presente na solução de PEDOT:PSS e a utilização de aditivos na formulação da tinta.

4.1. Caracterização das tintas

As tintas foram preparadas para que tivessem suas propriedades reológicas adequadas para serem depositadas pela técnica de serigrafia. A tabela 4.1 mostra os resultados das distintas composições de tintas e os parâmetros obtidos das viscosidades das distintas tintas e as propriedades morfológicas dos filmes produzidos. Para melhor identificar as tintas foram organizadas através de números, conforme apresentado anteriormente na seção 3.2.2.

Tabela 4.1: Valores obtidos a partir da caracterização das tintas e dos filmes da categoria 1.

Tintas	Espessura (nm)	R%	Viscosidade (Pa.s)
1.0	300 ± 100	33	1,6
1.1	280 ± 80	29	1,2
1.2	480 ± 90	19	1,2

Pode-se observar que a viscosidade da tinta 1.0 foi superior à das tintas 1.1 e 1.2 em 27 %. Este resultado, indica que o uso dos aditivos implica em uma diminuição da viscosidade na composição das tintas. Contudo, todas as viscosidades estão dentro do

limite apropriado para deposição por serigrafia, conforme descrito na seção de revisão bibliográfica (de 0,1 Pa.s até 500 Pa.s). Os filmes produzidos com as diferentes tintas apresentaram espessuras na mesma ordem de grandeza, da ordem de centenas de nanômetros. Considerando-se que as soluções apresentam concentrações e viscosidades aproximadamente iguais, as variações nas espessuras médias dos filmes podem ter origem no método manual de deposição. Contudo, devido a indeterminação da medida da espessura por causa da elevada rugosidade das amostras, pode-se assumir que os filmes apresentam espessuras iguais, como pode ser visto na tabela acima. A rugosidade dos filmes também foi avaliada em termos de um percentual em relação à espessura, de uma rugosidade percentual (R%). Este resultado indica que o uso dos aditivos influenciou na uniformidade dos filmes. Com a utilização do antiespumante na tinta 1.1 foi possível obter filmes mais uniformes que os filmes preparados sem o antiespumante na tinta 1.0. Neste caso, a rugosidade percentual foi reduzida de 34 % para 29 %. Contudo, como pode ser observado nos resultados de perfilometria apresentados na figura 4.1, que o filme obtido com a tinta 1.1 ainda apresentou pouca uniformidade e indícios de formação de orifícios. Por outro lado, o filme produzido com a tinta 1.2, contendo antiespumante e coalescente, apresentou uma melhor uniformidade e rugosidade percentual reduzida de 29 % para 19 %.

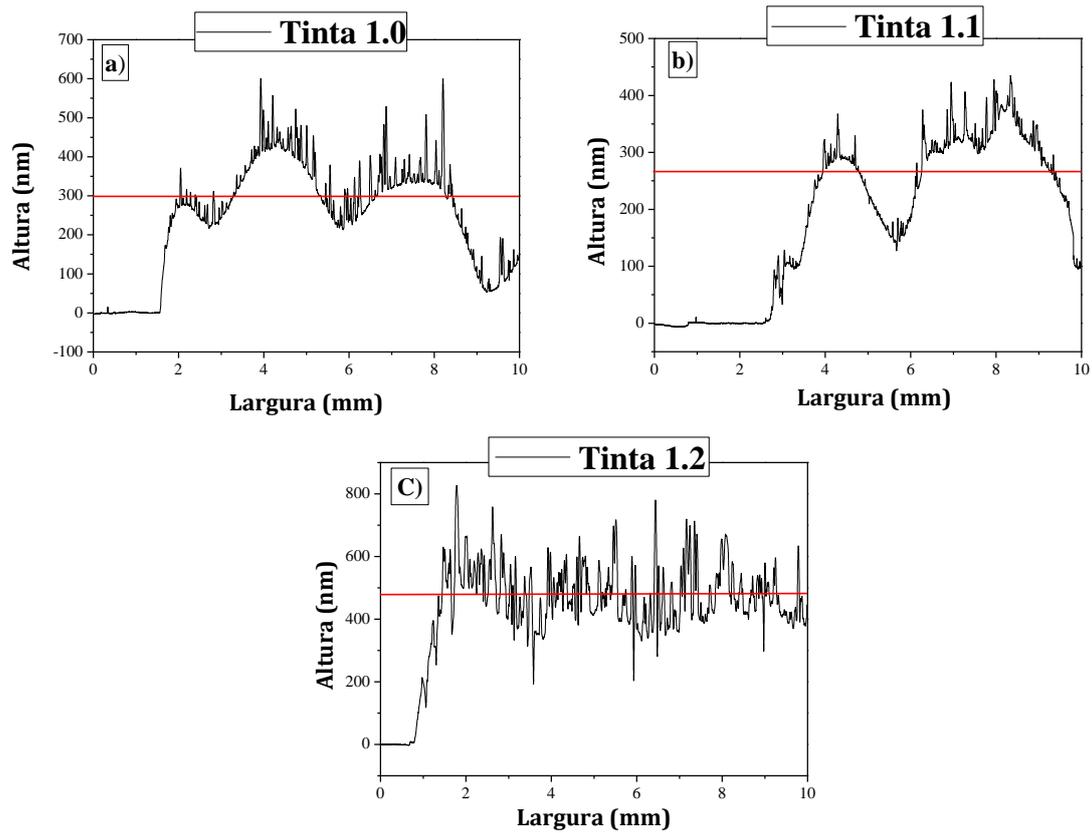


Figura 4.1: Perfilometria das superfícies das amostras preparadas com as três tintas.

A figura 4.2 mostra as imagens de microscopia óptica obtidas no centro e na borda dos filmes preparados com as três tintas. As imagens foram obtidas com magnificação de 50 vezes, utilizando uma luz refletida.

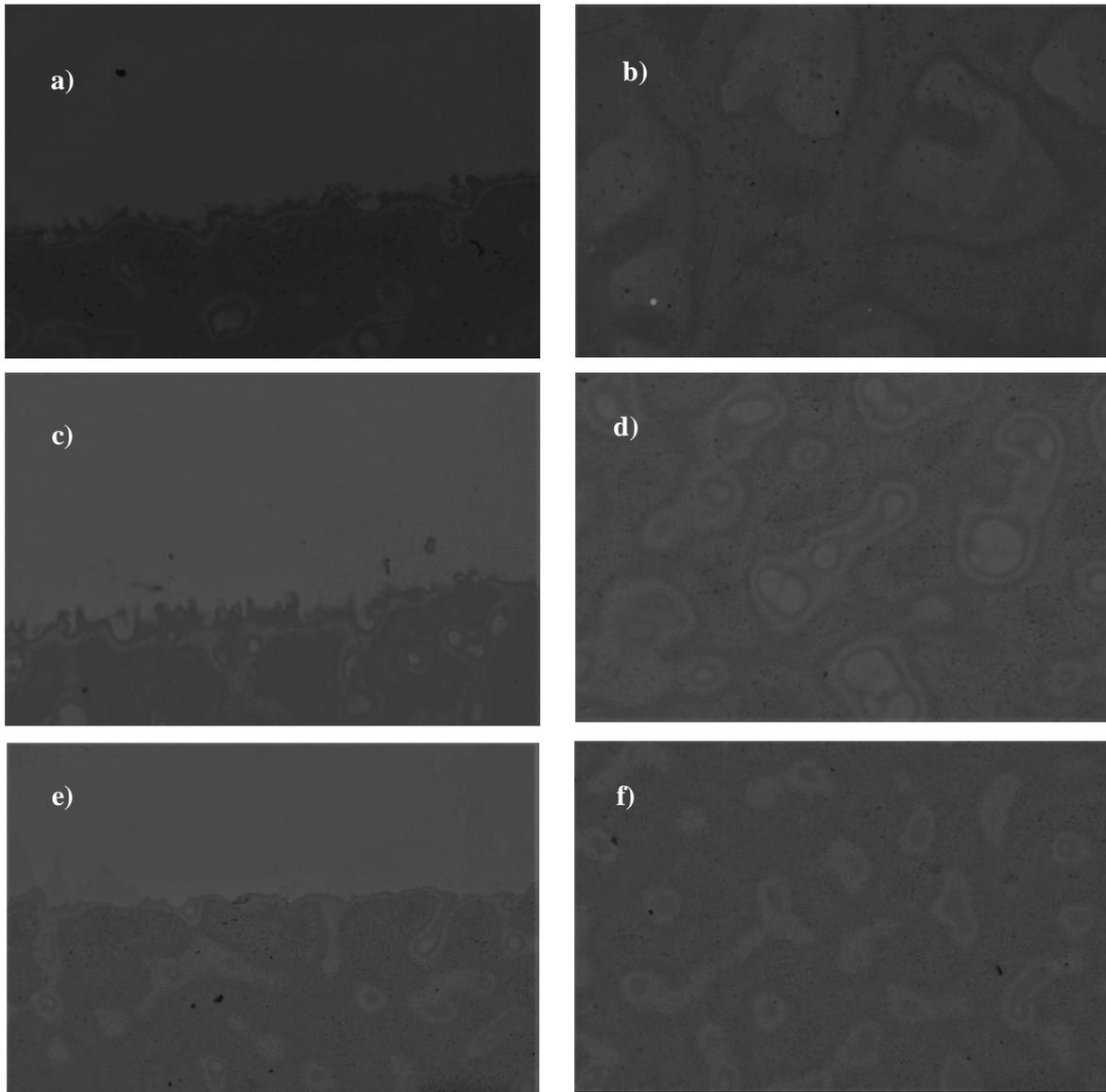


Figura 4.2: Imagens de microscopia ótica dos filmes preparados com as tintas 1.0, 1.1 e 1.2. As imagens (a), (c) e (e) foram obtidas das bordas dos filmes preparados com as tintas 1.0, 1.1 e 1.2, respectivamente. As imagens (b), (d) e (f) mostram as imagens da região central dos filmes preparados com as tintas 1.0, 1.1 e 1.2 respectivamente.

As imagens apresentadas na figura 4.2 mostram que os filmes apresentam regiões claras e escuras, em que as regiões escuras correspondem à formação de filmes espessos e as regiões claras à formação de filmes menos espessos sobre o substrato.

Para uma melhor visualização das regiões dos filmes com diferentes espessuras, a figura 4.3 mostra as imagens de microscopia óptica dos filmes da figura 4.2 em preto e branco em substituição à escala de cinza. Neste caso os pontos com tonalidade abaixo da média são apresentados em branco, enquanto que os pontos com tonalidade acima da média são apresentados em preto. Tomando como referência a medida de perfilometria, que pode ser vista na figura 4.1, os filmes preparados com as tintas 1.0 e 1.1 apresentam regiões com diferença de altura. Pode-se inferir que as diferenças de altura correspondem a pontos brancos e pretos nas imagens apresentadas na figura 4.3. Para os filmes obtidos com as tintas 1.0 e 1.1 a diferença de altura entre picos e vales é superior à obtida para a tinta 1.2.

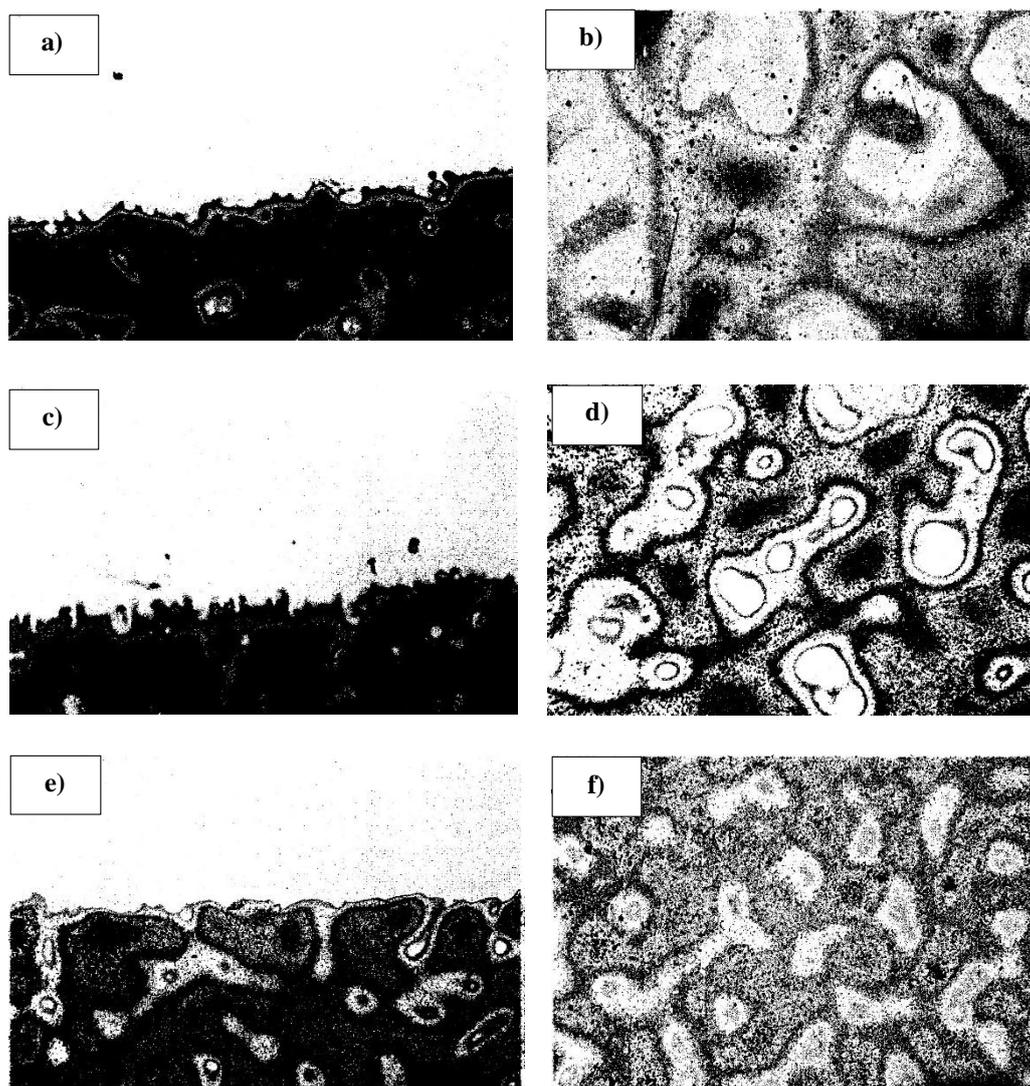


Figura 4.3: Imagens binárias dos filmes preparados com as tintas, em que (a), (c) e (e) representam as imagens das bordas das tintas 1.0, 1.1 e 1.2 respectivamente, e (b), (d) e (f) representam as imagens da região central das tintas 1.0, 1.1 e 1.2 respectivamente.

As imagens obtidas das bordas dos filmes, pode-se identificar visualmente que o filme preparado com a tinta 1.2 apresenta borda melhor definida que à dos filmes obtidos com as tintas 1.0 e 1.1. Já nas regiões centrais dos filmes, figuras 4.3 (b), (d) e (f), observa-se a presença de regiões escuras e claras bem delimitadas, principalmente para os filmes preparados com as tintas 1.0 e 1.1. Contudo, as regiões de alta espessura (escuras) no filme obtido com a tinta 1.0 estão presente em menor número e menos conectados que nos filmes obtidos com a tinta 1.1. No caso do filme obtido com a tinta 1.2, além da diferença de altura correspondente às regiões claras e escuras ser inferior à

dos filmes obtidos com as tintas 1.0 e 1.1, as regiões de alta e baixa espessura encontram-se distribuídas mais uniformemente ao longo do filme.

Com base nos resultados da perfilometria e microscopia óptica dos filmes obtidos com as tintas 1.0, 1.1 e 1.2, verifica-se que a adição de antiespumante às tintas condutoras transparentes foi possível formar um filme com menor variação de espessura (menor percentual rugoso), porém com grande incidência de formação de regiões espessas e finas. Contudo, no caso do filme obtido com a tinta 1.1 as ilhas de baixa espessura apresentaram menores dimensões que às do filme obtido com a tinta 1.0, que não apresenta antiespumante. A obtenção de filmes com melhor uniformidade, menor percentual rugoso e baixa incidência de ilhas de baixa espessura, só foi possível com a adição de antiespumante e coalescente, presente na tinta 1.2.

As figuras 4.4 (a), (b) e (c) apresentam os resultados da caracterização elétrica dos filmes preparados com as três tintas. A partir da relação entre a corrente elétrica que flui pela amostra e a diferença de potencial aplicada entre os contatos elétricos obtivemos curvas I vs. V . A partir destes resultados pode-se identificar que os filmes apresentaram um comportamento ôhmico. Além disso, pode-se determinar a resistência elétrica dos filmes, a resistência de folha e a condutividade elétrica do material obtido a partir das diversas tintas. Na figura 4.4 (d) apresentamos por meio de um diagrama de barras a condutividade elétrica dos filmes obtidos com as três tintas. Para a determinação da condutividade elétrica foi levado em consideração a espessura média dos filmes obtidos a partir das diferentes tintas.

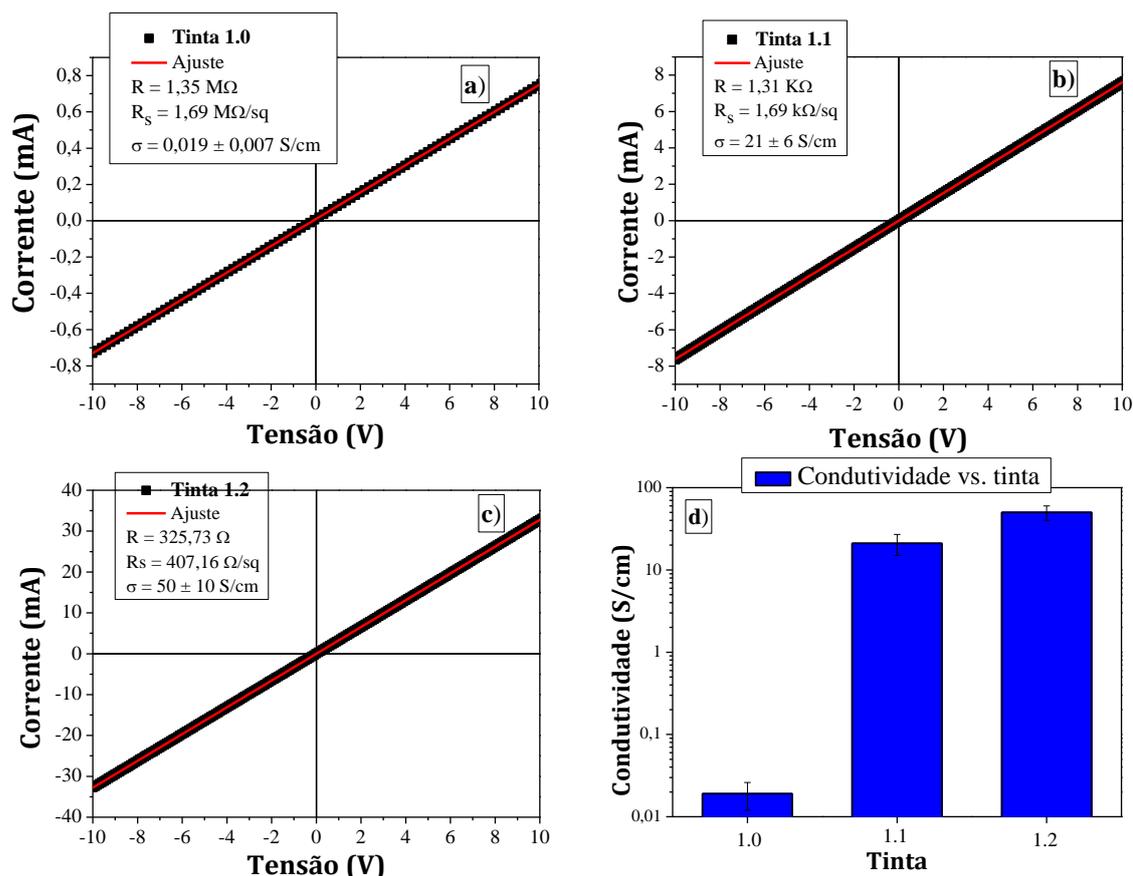


Figura 4.4: Resultados da caracterização elétrica, I vs. V, dos filmes: (a) filme preparado com a tinta 1.0, (b) filme preparado com a tinta 1.1 e (c) filme preparado com a tinta 1.2. Em (d) tem-se a relação entre a condutividade pelos filmes.

Contudo, a condutividade elétrica de compósitos de PEDOT:PSS, segundo a referência [18] depende apenas da concentração do material condutor. Nas tintas 1.0, 1.1 e 1.2 a concentração de PEDOT:PSS foi mantida constante em 50% em massa. Porém, os filmes obtidos com as tintas 1.0 e 1.1 apresentam grande probabilidade de formação de buracos, de maneira que o cálculo da condutividade elétrica do material a partir da espessura média do filme só é apropriado para a amostra obtida com a tinta 1.2. Neste caso, a condutividade elétrica determinada apresenta a mesma ordem de magnitude da obtida em estudos prévios para compósitos a base de PEDOT:PSS [18]. No caso da condutividade elétrica calculada para os filmes obtidos com as formulações 1.0 e 1.1 pode-se assumir como uma grandeza aparente, a qual sofre forte influência da formação de buracos e da baixa uniformidade dos filmes. Neste caso, é razoável supor que quanto menos uniforme for o filme, menor será a condutividade aparente. Sob esta

perspectiva é razoável esperar que o filme obtido com a tinta 1.1 (com rugosidade percentual de 28%) apresente maior condutividade aparente que o filme obtido com a tinta 1.0 (com rugosidade percentual de 34%).

A caracterização ótica mostra que a presença dos aditivos não alterou a forma dos espectros de transmitância dos filmes. Contudo os valores absolutos de transmitância para os três filmes, obtidas para comprimento de onda de 550 nm, apresentaram variação entre 91 % e 98 %, a qual está relacionada com a espessura média dos filmes. A relação do coeficiente de absorção das tintas, a qual está apresentada no gráfico de barras na figura 4.5 (d), mostra que o valor determinado para os filmes preparados com as tintas 1.1 e 1.2 possui valores aproximadamente iguais e da mesma ordem de grandeza dos obtidos para filmes preparados com PEDOT:PSS/GPTMS [18]. Para o filme preparado com a tinta 1.0 o coeficiente de absorção apresentou ser menor que os filmes preparados com as outras duas tintas. Essa variação pode estar relacionada com a espessura do filme que, conforme foi mostrado na figura 4.3, possui grandes regiões claras (vales) do que escuras (picos), o que pode influenciar da determinação do coeficiente de absorção.

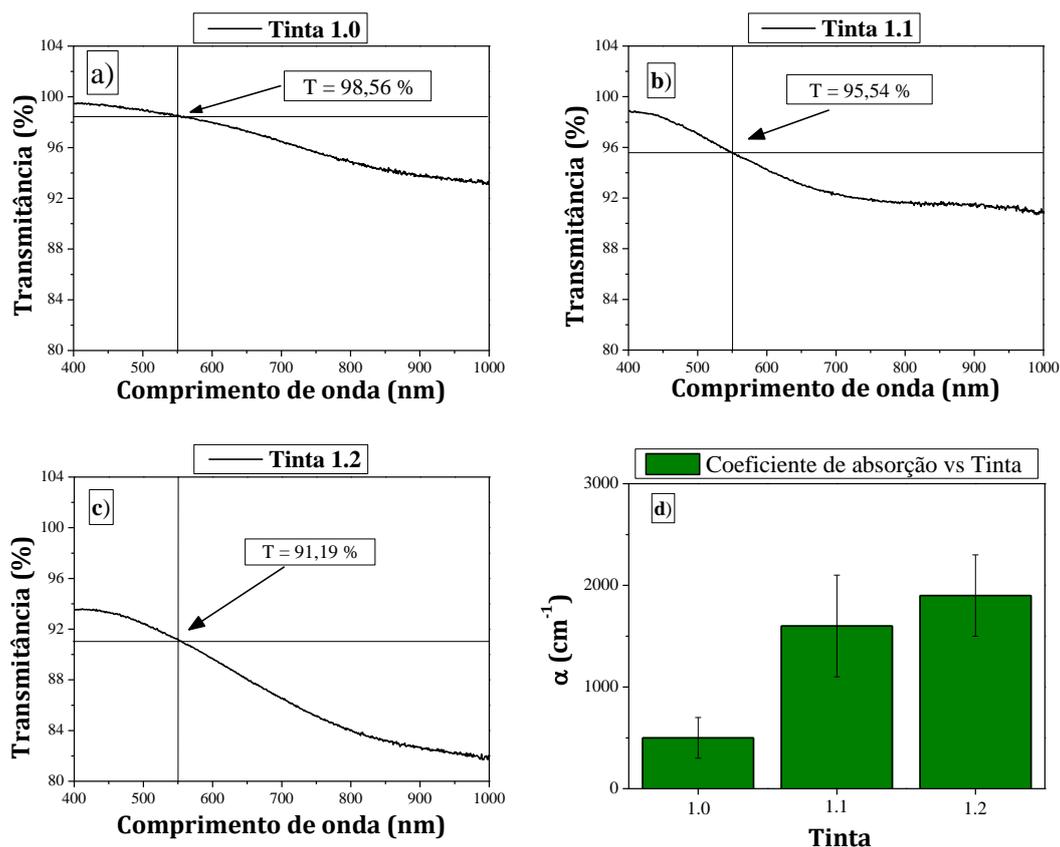


Figura 4.5: Transmitância óptica obtida para os filmes com as diferentes tintas: (a) tinta 1.0, (b) tinta 1.1 e (c) tinta 1.2. (d) coeficiente de absorção óptica obtido dos diferentes filmes em comprimento de onda de 550 nm.

A figura 4.6 mostra os resultados da caracterização elétrica e da caracterização ótica do filme preparado com a tinta 2.2. Neste caso, além do uso de aditivos (antiespumante e coalescente) houve um aumento na quantidade de solvente retirada da solução do polímero condutor, o que resultou em um aumento de viscosidade, que foi determinada como 2,7 Pa.s. Na figura 4.6 (a), o resultado da caracterização elétrica apresentou um comportamento ôhmico e o filme atingiu uma condutividade elétrica em torno de (160 ± 60) S/cm. A caracterização ótica mostra que o aumento da concentração na tinta formou filmes mais espessos (600 ± 200) nm, o que acarretou em uma diminuição da transmitância do filme. Contudo, o coeficiente de absorção apresentou um valor que se encontra na mesma ordem de grandeza dos filmes preparados com as tintas 1.0, 1.1 e 1.2, bem como os da literatura [referência 18].

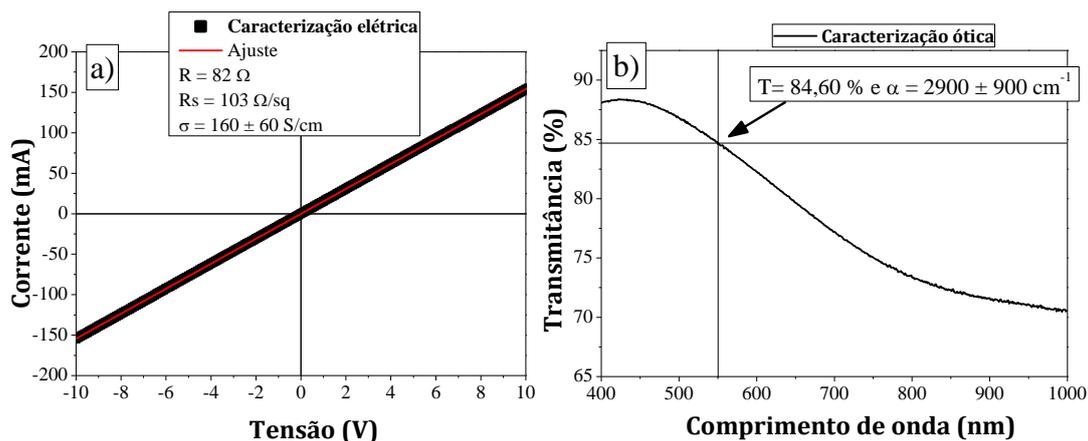


Figura 4.6: Resultados da caracterização elétrica (a) e caracterização ótica (b) do filme preparado com a tinta 2.2.

O aumento na condutividade aparente do filme obtido com a tinta 2.2 em relação à tinta 1.2 pode ser explicado em termos da melhor uniformidade do filme. As figuras 4.7 (a) e (b) mostram superfície do filme que foram formadas sobre o substrato. A partir da microscopia óptica, observa-se na figura 4.7 (a) e (c) que as bordas do filme foram bem definidas. A figura 4.7 (b) e (d) mostram a formação do filme no centro do substrato, e indicam a formação de um filme uniforme.

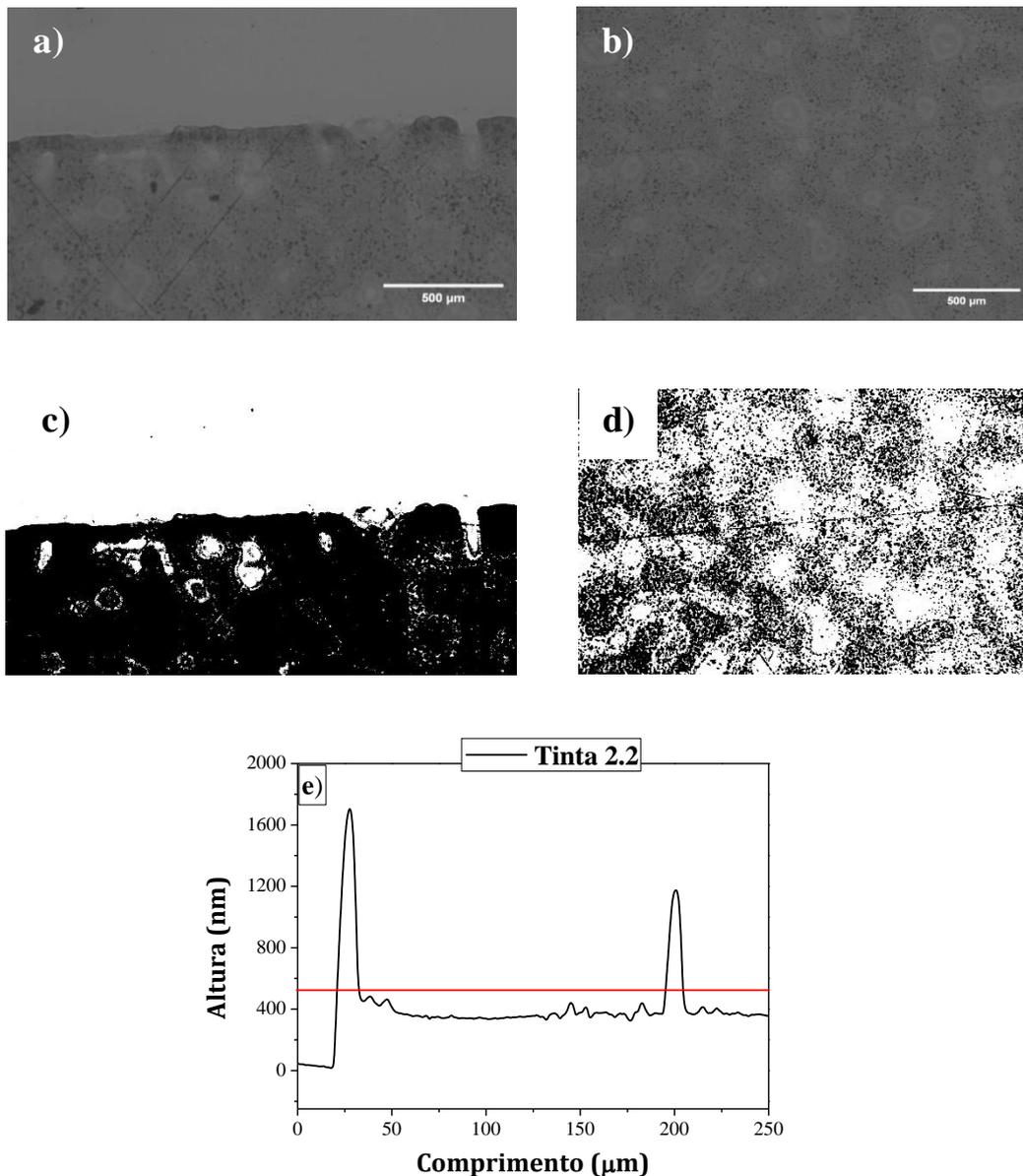


Figura 4.7: Caracterização ótica filme obtido com a tinta 2,2: (a) a borda do filme, (b) a região central do filme, (c) e (d) são as imagens binárias do filme e (e) é a perfilometria do filme.

4.2. Caracterização térmica

A caracterização térmica foi realizada na tinta 1.2 para avaliar os pontos de perda de massa que estão associados à evaporação do solvente e a degradação dos componentes da tinta condutora. A figura 4.8 mostra o resultado da análise térmica em que a curva em preto corresponde à perda de massa, em porcentagem, da tinta e a curva em azul a derivada desta curva com relação a temperatura.

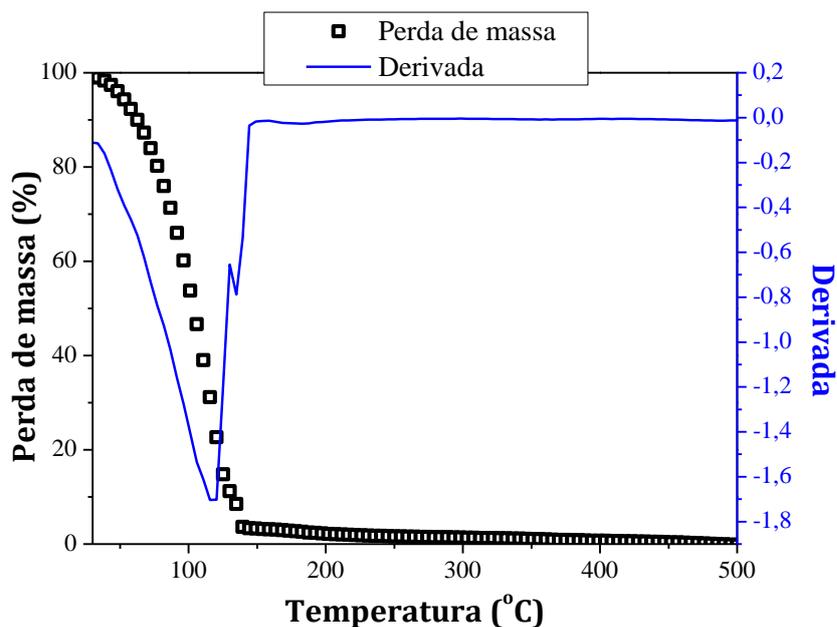


Figura 4.8: Perda de massa obtida para a tinta 1.2 em função da temperatura em atmosfera controlada de ar sintético com vazão de 20 ml/min.

A figura 4.8, mostra um pico em 115 °C correspondente a perda de massa de 90 % que está associado à evaporação do solvente. Para temperaturas superiores a 150 °C verifica-se uma diminuição gradativa da massa restante da tinta, que é referente à degradação dos demais componentes.

A figura 4.9 mostra a curva de perda de massa da tinta sem a presença do solvente.

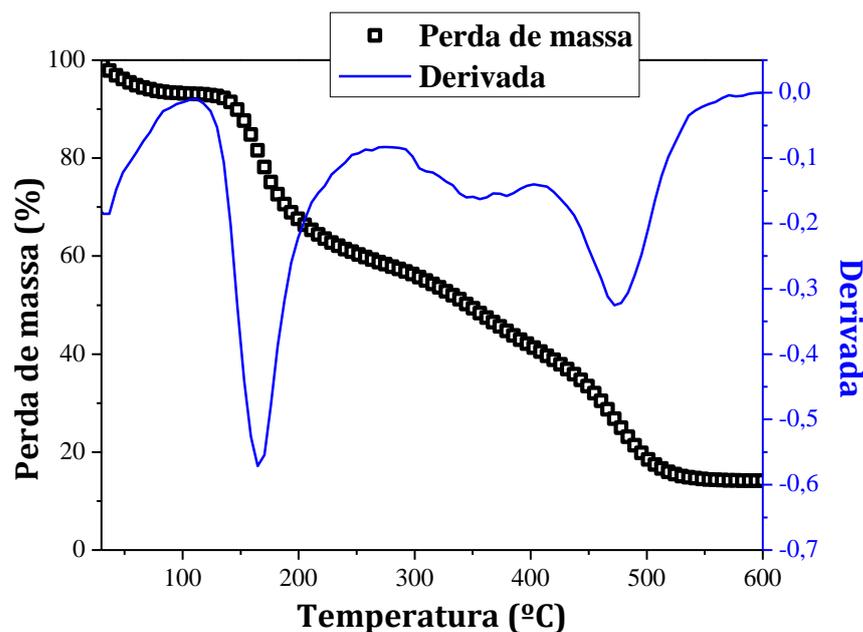


Figura 4.9: Perda de massa em função da temperatura.

Pode-se observar uma perda de massa menos expressiva para temperaturas inferiores a 120 °C que indica perda de solvente residual na amostra. Além disto, três processos de perda de massa são identificados. Um caracterizado pelo pico em 165 °C que corresponde a perda de 40 % da massa, outro com pico em torno de 350 °C, para o qual verifica-se uma perda de massa de 24 % e um terceiro processo com pico em torno de 470 °C correspondente à perda de 20 % da massa da amostra. Em termos das massas dos componentes da tinta, esses picos são associados aos materiais que correspondem a maior porcentagem de massa na tinta, em que a perda de massa em 165 °C correspondente à degradação do PEDOT:PSS e os picos em 350 °C e em 470 °C estão relacionados a degradação do espessante. Devido a baixa porcentagem dos outros componentes não se pode avaliar suas temperaturas de degradação. Além disso, em resultados da literatura verificou-se que o PEDOT:PSS apresenta temperatura de degradação acima de 150°C [63], e o espessante possui uma faixa de degradação variando de 300 °C a 500 °C [64]. Os resultados de caracterização térmica demonstram que a temperatura de cura das tintas desenvolvidas deve ser superior a 100 °C e inferior a 120 °C para permitir boa evaporação do solvente sem que ocorra degradação dos materiais.

4.3. Aplicação prática

Nesta parte do trabalho, serão apresentadas algumas aplicações realizadas com as tintas 1.2 e 2.2, desenvolvidas neste trabalho. A tinta foi utilizada em um dispositivo eletroluminescente (EL) como eletrodo transparente, como eletrodo transparente para desembaçador de vidro e como antena para identificador por radiofrequência (RFID).

A figura 4.10 apresenta as curvas obtidas para diferentes tensões aplicadas sobre o filme preparado com a tinta 1.2, enquanto que a figura 4.11 mostra os resultados obtidos para as diferentes tensões aplicadas sobre o filme preparado com a tinta 2.2.

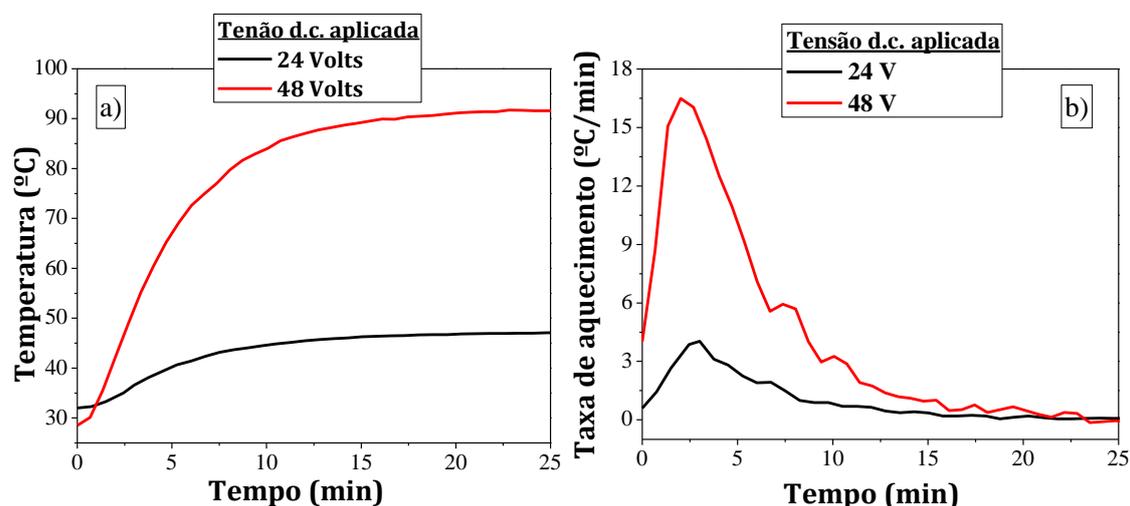


Figura 4.10: (a) Temperatura do vidro em função do tempo e (b) taxa de aquecimento do vidro em função do tempo.

A figura 4.10 (a) mostra que para tensão aplicada de 24 V, o substrato atingiu uma temperatura de 45 °C em um intervalo de 0 a 15 minutos, e permaneceu com esta temperatura após esse período de tempo. Para tensão de 48 V, o substrato atingiu uma temperatura de 90 °C no intervalo de tempo de 0 a 15 minutos, e após esse período permaneceu com esta temperatura. A taxa de aquecimento pode ser observada na figura 4.11 (b) e mostra que para tensão aplicada de 24 V o vidro aquece com uma taxa máxima de aproximadamente 2 °C/min e para 48 V o vidro aquece com uma taxa

máxima de aproximadamente $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pode-se observar também que para ambas as tensões, os aquecedores atingem máxima taxa de aquecimento 2,5 minutos após o início da operação do dispositivo.

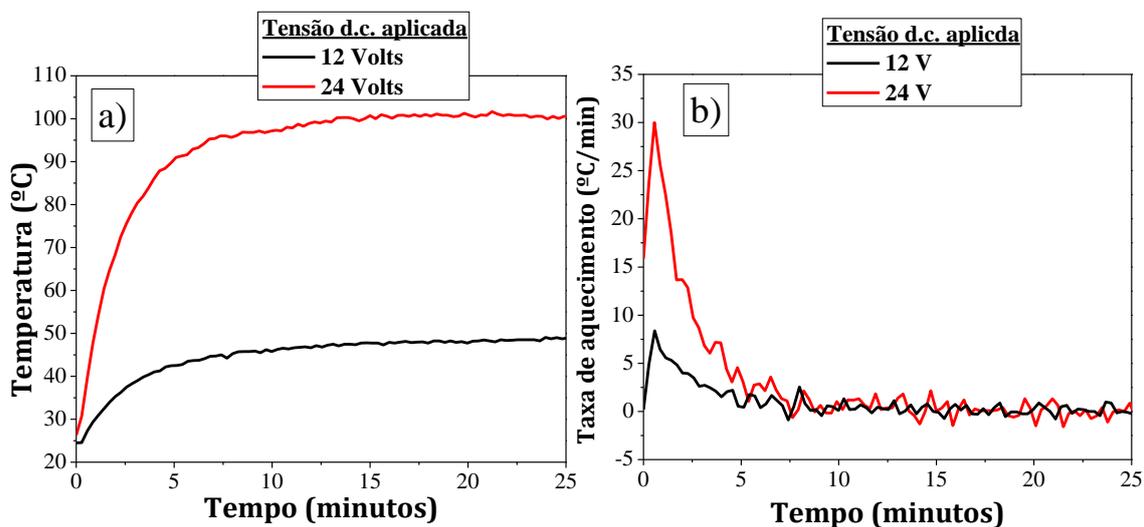


Figura 4.11: (a) Temperatura do vidro em função do tempo e (b) taxa de aquecimento do vidro em função do tempo.

Na amostra preparada com a tinta 2.2 foram aplicados 12 V e 24 V. Para tensão de 12 V o substrato atingiu uma temperatura $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ num intervalo de 0 a 15 minutos, enquanto que para 24 V o substrato atingiu uma temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ no intervalo de 0 a 15 minutos. A máxima taxa de aquecimento do substrato foi de $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para 12 V e de $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para 24 V. Para ambas as tensões essa taxa de aquecimento foi atingida em tempos inferiores a 2 minutos. A evolução da temperatura ao longo do tempo, que pode ser visto na figura 4.11 (a), mostra que a temperatura atingida pelo substrato se mantém constante ao longo do tempo.

Em outra demonstração de conceito, a tinta 2.2 foi utilizada como eletrodo transparente de um dispositivo eletroluminescente (EL). Na figura 4.12 (a), apresentamos a curva (em preto) da corrente elétrica e a curva (em azul) da luminância do dispositivo em função da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos

A partir desta curva observou-se uma relação entre a tensão direta (positiva) e reversa (negativa) aplicada sobre a amostra. Para ambas as tensões foi possível determinar a tensão de operação (na qual o dispositivo começa a acender) que está próxima de 100 V. Além disso, pode-se verificar que o dispositivo atingiu luminância de 1000 cd/m^2 para 350 V. Estes resultados estão em conformidade com os parâmetros de desempenho de dispositivos análogos produzidos utilizando eletrodos convencionais de ITO [66].

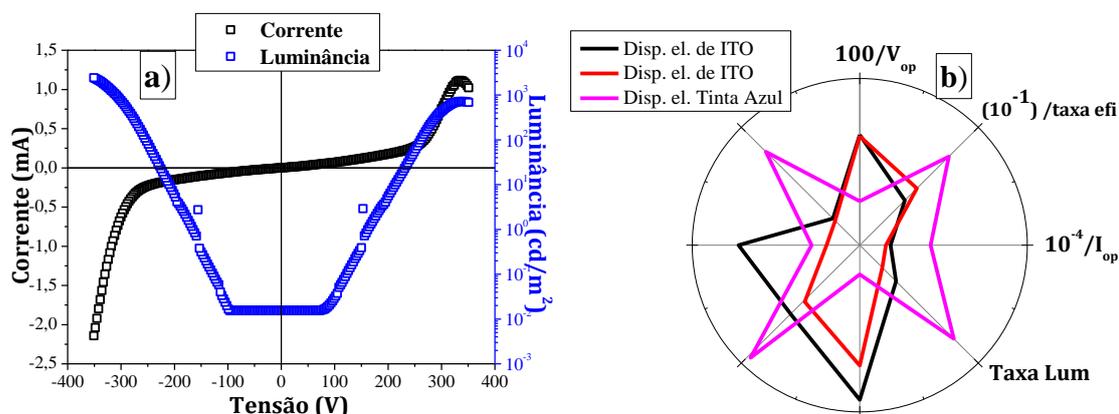


Figura 4.12: (a) caracterização elétrica e luminescente do dispositivo EL; e (b) imagem do desempenho dos dispositivos preparados com eletrodo transparente de ITO e com a tinta 2.2.

Na figura 4.12 (b) o desempenho do dispositivo preparado com eletrodo transparente produzido a partir da tinta 2.2 é comparado com um dispositivo análogo produzido com eletrodo de ITO. Em comparação, os dispositivos produzidos com ITO apresentaram menor tensão de operação do que o dispositivo produzido com a tinta 2.2. Contudo, parâmetros de desempenho, como a taxa de luminância e de eficácia, do dispositivo produzido com a tinta 2.2 como eletrodo superaram os valores obtidos dos dispositivos produzidos com eletrodos de ITO.

A última aplicação, que consistiu na preparação de uma antena de radio frequência, mostrou que foi possível fazer leituras com as antenas produzidas com 2, 5 e 12 camadas. A figura 4.13 apresenta as distâncias teóricas de leitura para cada antena.

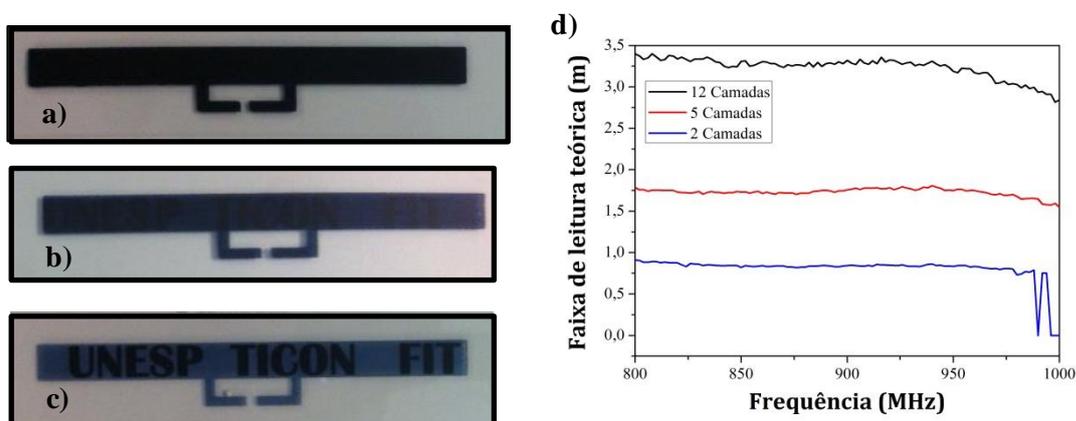


Figura 4.13: (a) Antena com 12 camadas, (b) antena com 5 camadas, (c) antena com 2 camadas e (d) imagem das distâncias teóricas de leituras das antenas.

Como pode ser observado na figura 4.13 (c), a antena produzida com 2 camadas possui uma boa transmitância. Com o aumento no número de camadas, figura 4.13 (b), ocorre uma redução na transmitância do filme, o qual podemos observar que para filmes com um maior número de camadas, figura 4.13 (a), a antena se torna opaca. A diminuição na transmitância das antenas trouxe um ganho na distância teórica de leituras das antenas, onde podemos observar na figura 4.13 (d), que a distância teórica de leitura da antena com 2 camadas é de até 0,90 m, enquanto que da antena de 5 camadas a distância teórica de leitura é de até 1,80 m e da antena com 12 camadas tem-se uma distância teórica de leitura de até 3,5 m.

Capítulo 05

5. Considerações finais

Até o presente momento foi possível preparar uma tinta condutora a partir do compósito utilizando um polímero condutor e um material ORMOSIL. As tintas preparadas tiveram suas propriedades reológicas adequadas utilizando aditivos, que foram relevantes para a obtenção de filmes uniformes. A viscosidade das tintas obtidas variou entre 1,2 Pa.s e 2,5 Pa.s, o que permitiu a deposição das tintas por serigrafia utilizando uma tela com lineaturas de 180 fios/cm².

A caracterização morfológica dos filmes mostrou a necessidade da utilização de antiespumante e coalescente para a preparação de filmes com boa uniformidade. Utilizando-se estes aditivos foi possível preparar filmes com condutividade elétrica de até (160 ± 60) S/cm e com coeficiente de absorção óptica de (2900 ± 900) cm⁻¹. Além disso, resultados de caracterização térmica demonstram que a temperatura de cura das tintas desenvolvidas deve ser superior a 100 °C e inferior a 120 °C para permitir boa evaporação do solvente sem haver degradação dos materiais.

Finalmente, foram realizadas três demonstrações de conceito de aplicação da tinta desenvolvida. Foram produzidas resistências aquecedoras transparentes para atuar como desembaçador de vidros. Neste caso, filmes obtidos com a tinta 2.2 permitiram aquecer um vidro com 2,5 mm de espessura até 100 °C com taxa máxima de aquecimento de 30 °C/min. A tinta 2.2 também foi empregada para a fabricação de eletrodo transparente de um dispositivo EL, que apresentou desempenho comparado ao de um dispositivo análogo produzido com eletrodo de ITO. Finalmente, foram produzidas antenas para identificadores RFID, as quais permitiram leituras confiáveis para distância de até 3,5 m com uma antena de 12 camadas.

Referências

- [1] GOZZI, G., *Fabricação e caracterização de dispositivos poliméricos emissores de luz com camada ativa de poli(2-metóxi, -(2'etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV)*, **Dissertação de mestrado**, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 2008.
- [2] GOZZI, G., *Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoreno*, **Tese de doutorado**, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 2011.
- [3] REBELLO, P. H. P., *Aplicação de técnicas de impressão a dispositivos eletrônicos orgânicos*, **Dissertação de mestrado**, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 2014.
- [4] STEFANELO, J. C., *Estudo das Propriedades Eléctro-óptica de Dispositivos Eletroluminescentes confeccionados com um Compósito Híbrido*, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Departamento de Física, Outubro/2009.
- [5] KALYANI, T. N.; DHOBLE, S. J., “*Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology*”; **A Review: Renewable and Sustainable Energy**; R. 16; p. 2696-2723; 2012.
- [6] TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. (1987). “*Organic electroluminescent diodes*”, *Applied Physics Letters* 51(12): 913.
- [7] HUNG, L. S.; CHEN, C. H., “*Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices*”; **A Review Journal: Materials Science and Engineering**; R 39; p. 143-222; 2002.
- [8] ARIAS, A. C. et al, *Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches*, *Chem. Rev.* 2010, v. 110, p. 3-10.
- [9] LEE D. H., CHOI J.S., CHAE H., CHUNG, C.-H., CHO S. M., *Highly efficient phosphorescent polymer OLEDs fabricated by screen printing*, **Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, ELSEVIER**, 436-439, 2008.

- [10] KIM, Y. KIM H. YOO, H. J., *Electrical Characterization of Screen-Printed Circuits on the Fabric*, **IEE Transactions on Advanced Packaging**, v. 33, n. 1, February 2010.
- [11] J. Katrlík, J. Svorc, M. Rosenberg, S. Miertus; *Whole cell amperometric biosensor based on Aspergillus Niger for determination of glucose with enhanced upper linearity limit*, **Analytica Chimica Acta**, p. 225-232, 1996.
- [12] SANTOS M. C., *et al.*, *Caracterização elétrica de filmes ultrafinos de PANI/PVS: Material potencial para detecção de amônia em galpões de criação avícola*, **Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas e Tecnológica, Universidade Federal de Viçosa**, *Polímeros*, v. 20, p. 107-111, 2010.
- [13] ALONSO-LOMILLO, M. A.; DOMÍNGUEZ-REENDO, O.; ARCOS-MARÍNEZ, M. J., *Screen-printed biosensors in microbiology: a review*, **Departamento of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Burgos**, *Talanta*, p. 1629-1636, 2010.
- [14] AOUAJ, M. A.; DIAZ, R.; BELAYACHI, A.; RUEDA, F.; ABD-LEFDIL, M., *Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis*, **Materials Research Bulletin**, V. 44, ISSUE 7, 1 July 2009, p. 1458-1461.
- [15] LEE, J.-Y.; CONNOR, S. T.; CUI, Y.; PEUMANS, P., *Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes*, **NANO LETTERS**, 2008, v. 8, N. 2, p. 689-692.
- [16] NAM, H. M.; SEO, D. M.; YUN, H. D.; and et al, *Transparent Conducting Film Fabricated by Metal Mesh Method wit Ag and Cu@Ag Mixture Nanoparticle Pastes*, **Metals**, 2017.
- [17] QUADROS, M. H., *Propriedades Ópticas e Elétricas de Materiais Híbridos de Sílica/Orgânica à base de GPTS:TEOS preparados pelo método sol-gel*, **Trabalho de conclusão de curso**, Universidade Estadual Paulista – Unesp, Rio Claro, 2015.
- [18] COLLUCI, R., *Desenvolvimento de um compósito contendo polímero condutor (PEDOT:PSS) e material ORMOSIL (GPTMS) com aplicação na fabricação de dispositivos eletroluminescentes*, **Dissertação de mestrado**, Universidade Estadual Paulista – Unesp, Rio Claro, 2016.

- [19] KREBS, F. C., *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p. 394 – 412, 2009.
- [20] Søndergaard R., Hosel M., Angmo D., Larsen-Olsen T.T., Krebs F.C.; *Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells*, **Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark**, *Materialstoday*, v. 15, n. 1-2, Jan-Feb 2012.
- [21] Søndergaard R., Hosel M., Krebs F.C.; *Roll-to-roll Fabrication of Large Area Functional Organic Materials*, **Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark**, *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE*, p. 16-34, 2013.
- [22] Faddoul R., Reverdy-Bruas N., Blayo A.; *Formulation and screen printing of water based conductive flakes silver pastes onto green ceramic tapes for electronic applications*, **Laboratory of Paper Process Engineering, Saint-Martin-d'Hères, France**, *Materials Science and Engineering B*, p. 1053-1066, 2012.
- [23] Sebastião V., Canevarolo Jr., *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, **Artliber 2ª Edição**, 2006.
- [24] Wan E., Galembeck E., Galembeck F., *Polímeros Sintéticos*, **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Maio 2001.
- [25] <http://cursodesilkscreen.com.br/qual-o-tamanho-da-lineatura-trama-do-tecido-que-voce-escolho-para-fazer-minha-tela-de-serigrafia/>: Acessado 28 de julho de 2017.
- [26] FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. A., *Polímeros Condutores*, **Química Nova na Escola**, n. 11, Maio 2000.
- [27] TOMA, H. E., *Ligação Química: Abordagem Clássica ou Quântica?*, **Química Nova na Escola**, n. 6, Novembro 1997.
- [28] PIREAUX, J. J.; CAUDANO, R., *Experimental picture of the band structure formation in a solid*, **American Association of Physics Teachers**, *Facultés Universitaires, Laboratoire de Spectroscopie Electronique*, n. 52, September 1984.
- [29] NARDES, A., M., *On the conductivity of PEDOT:PSS thin films*, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2007 – Proefschrift.

- [30] SACHDEV, V. K.; KUMAR, R.; SINGH, A.; KUMAR, S.; MEHRA, R., M., *Electrically Conducting Polymers: An Overview*, **Solid State Phenomena**, v. 55, p. 104-109, 1997.
- [31] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W., *SOL-GEL SCIENCE – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, **ACADEMIC PRESS, INC.**
- [32] DISLICH, H., *SOL-GEL 1984-2004*, Section VI. New glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 599-612, 1985.
- [33] FIGUEIRA, R. B.; SILVA, C. J. R.; PEREIRA, E. V., *Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for metal corrosion protection: a review of recente progress*, **J. Coat. Technol. Res.**, 12, p. 1-35, 2015.
- [34] COLLINSON, M. M., *Analytical Applications of Organically Modified Silicates*, **Fundamental Review**, *Mikrochimica Acta*, 129, p. 149-165, 1998.
- [35] SCHMIDT, H., *Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process*, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 100, p. 51-64, 1988.
- [36] PAULA, K. T., *Preparação e Caracterização Óptica de Filmes de ORMOSIL Obtidos via Processo Sol-Gel Dopados com Azocorantes*, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual Paulista – Unesp, Rio Claro, 2015.
- [37] ZANG, L.-M., *Cellulosic associative thickeners*, **Carbohydrate Polymers**, 45, 1-10, 2001.
- [38] BHEDA, J.; FELLERS, J. F.; WHITE, J. L.; *Phase behavior and structure of liquid crystalline solutions of celulose derivatives*, **Colloid & Polymer Sci**, 258, 1335-1342, 1980.
- [39] CORREA-DUARTE, M. A.; Salgueirino-Maceira, V. M., *Increasing the Complexity of Magnetic Core/Shell Structured Nanocomposites for Biological Applications*, **Adv. Mater**, V.19, P.4131- –4144, 2007.
- [40] KAMAT, P. V., *Carbon nanomaterials: Building blocks in energy conversion devices*, **Interface**, V.15, p.45-47, 2006.

- [41] VIEIRA, K. O.; BETTINI, J.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A., *Homogeneous CdTe Quantum Dots Carbono Nanotubes Heterostructures*, **Materials Chemistry and Physics**. V.149150, p.405-412, 2015.
- [42] KYUNGHEE, K.; JEONGHOON, N.; SUNG-HYEON, B.; KANGSEOK, L.; SOO-JIN P.; SANG, E. S., *One-Step Coating of Silica onto Multi-Walled Carbon Nanotubes Using Polyethyleneimine for High Electrical Resistivity*, **Macromolecular Research**. V.23, p.422-427, 2015.
- [43] CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G.; SCHMIDT, T.F.; SANTOS, L. F.; BALOGH, D.T.; OLIVEIRA JR, O. N.; FARIA, R. M.; *Fabrication of novel light-emitting devices based on green-phosphor/conductive-polymer composites*, **Philosophical Maganize Letters**, v. 87, n. 6, p. 403-408, 2007.
- [44] GOZZI, G.; CHINAGLIA, D. L.; SCHMIDT, T. F.; OLIVEIRA JR, O. N., *Charge injection in an LED with a hybrid composite as the emissive layer*, **Materials Science and Engineering C**, 31, p. 969-974, 2011.
- [45] GOZZI, G.; CHINAGLIA, D. L.; SCHMIDT, T. F.; WALMSLEY, L.; CONSTANTINO, C. J. L.; JOB, A. E.; SANTOS, L. F.; OLIVEIRA JR, O. N., *Electric characterization of a hybrid composite based on POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn using impedance spectroscopy*, **Journal of Physics D: APPLIED PHYSICS**, 39, p. 3888-3894, 3006.
- [46] Yangping Wen, jinkun Xu, *Scientific Importance of Water-Processable PEDOT-PSS and Preparation, Challenge and New Application in Sensors of Its Film Electrodes: A Review*, **Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry**, 2017, 55, p. 1121-1150.
- [47] Kuan Sun, Shupeng Zhang, and *et al*, *Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices*, **J Mater Sci: Mater Electron**, 2015, 4438-4462.
- [48] Jean Cláudio Balan; *Estudo da interação de Derivados Aquo-solúveis de Celulose com Tensoativos Catiônicos*; **Dissertação de Mestrado**; Universidade de São Paulo – Departamento de Química; 2006.

- [49] Ricardo Martins de Martins; *Estudo de Agregação de Surfactantes Aniônicos em Presença de (HIDROXIPROPIL) CELULOSE*; **Dissertação de Mestrado**; Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química; Abril de 2002.
- [50] Rita S. Werbowyj, Derek G. Gray; *Ordered Phase Formation in Concentrated Hydroxypropylcellulose Solution*; **Pulp and Paper Research Institute of Canada, and the Department of Chemistry**; August 13, 1979.
- [51] ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G., *Estratégias para Aumento de Sensibilidade em Espectrofotometria UV-Vis*, **Química Nova**, v. 27, n. 5, 807-812, 2004.
- [52] MARQUES, A. H. F., *Desenvolvimento de um Sistema para Caracterização de Dispositivos Eletroluminescentes*, **Trabalho de Conclusão de Curso**, Universidade Estadual Paulista – Unesp, Rio Claro, 2013.
- [53] CARR, O., *Caracterização e aplicação da Blenda PEDOT:PSS/PVA na construção de eletrodos transparentes e dispositivos eletroluminescentes*, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual Paulista – Unesp, Rio Claro, 2015.
- [54] CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G.; ALFARO, R. A. M.; HESSEL, R., *Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino*, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, 4504, 2008.
- [55] VENTURELLI, W. H., *Estudo da atividade antiespumante de ésteres etílicos derivados de óleos vegetais*, **Dissertação de Mestrado**, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo – USP, Ribeirão Preto, 2008.
- [56] DENKOV, N. D., *Mechanisms of Foam Destruction by Oil-Based Antifoams*, **Langmuir**, Laboratory of Chemical Physics & Engineering, Faculty of Chemistry, Sofia University, Bulgaria, v. 20, n. 22, p. 9463 – 9505, 2004.
- [57] VOJE, A., *Non-Ohmic Variable Range Hopping in Lightly Doped Semiconductors*, **Thesis Master of Science**, Faculty of Mathematics and Natural Sciences – University of Oslo, June 2009.
- [58] KIRKPATRICK, S., *Percolation and Conduction*, **Reviews of Modern Physics**, v. 45, n. 4, October 1973.

- [59] Patrick K. Gallagher; *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*; Volume 01 Principles and Practice; Department of Chemistry, Rhodes University, Grahamstown 6140, South Africa; **ELSEVIER**.
- [60] Azevedo, A. D.; *Síntese, Caracterização de Copolímeros Anfifílicos e de Microencapsulados Biodegradáveis de L,L-Lactídeo e Glicol Etilênico*; **Dissertação de Doutorado**; Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [61] Ionashiro, M.; *Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*; Araraquara, Setembro de 2004.
- [62] Mothé, C. G.; Azevedo, A. D.; *Análise térmica de materiais*; iEditora, 2002.
- [63] Vitoratos, E and et al; *Conductivity degradation study of PEDOT:PSS films under heat treatment in helium and atmospheric air*, **Open Journal of Organic Polymer Materials**, 2012, p. 07-11.
- [64] Rotta, J; Barreto, P. L. M.; Minatti, E., *Determinação das propriedades mecânicas, difratométrica e térmica de filmes de quitosina e hidroxipropilmetilcelulose*, **Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Química**, Outubro de 2019.
- [65] Rivnay, J. *et al.* Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. *Nat. Commun.* 7:11287 doi: 10.1038/ncomms11287 (2016).
- [66] Renan Colucci, Matheus Henrique Quadrosa, Flávio Henrique Feres, Francisco Barbosa Maiac, Fábio Simões de Vicentea, Gregório Couto Fariab, Lucas Fugikawa Santosa, Giovani Gozzia; *Cross-linked PEDOT: PSS as an alternative for low-cost solution-processed electronic devices*; **Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho – Departamento de Física**; *Synthetic Metals*, 47-53, 2018.