
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGE3M
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR

Blindagem Eletrostática e Dissipação da Carga Estática em um substrato
Isolante Elétrico com Filmes de Polímero Intrinsecamente Condutor

Alexandros Leonidas Aravanis
Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre, 23 de Setembro de 2019.

Alexandros Leonidas Aravanis

Blindagem Eletrostática e Dissipação da Carga Estática em um substrato
Isolante Elétrico com Filmes de Polímero Intrinsecamente Condutor

Dissertação para obtenção do título de
Mestre em Engenharia na área de
Ciência e Tecnologia dos Materiais do
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre, 23 de Setembro de 2019
Alexandros Leonidas Aravanis

Blindagem Eletrostática e Dissipação da Carga Estática em um substrato
Isolante Elétrico com Filmes de Polímero Intrinsecamente Condutor

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

BANCA EXAMINADORA

Examinador: Prof.^a Dr. Denise Lens

Examinador: Prof.^a Dr. Rodrigo Sanchotene

Examinador: Prof. Dr. Alexandre Giacobbo

Porto Alegre, 23 de Setembro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, amigo e mestre Álvaro Meneguzzi, cujas qualidades me auxiliaram na condução do trabalho com calma e confiança, sugerindo ideias e soluções a todos os empecilhos que surgiram.

Agradeço a todos os professores, técnicos e bolsistas que conviveram comigo no LACOR ao longo dos últimos anos, não somente por suas respectivas contribuições para a realização deste trabalho, mas também por fazerem do nosso laboratório um lugar tão bom para se trabalhar.

À graduanda Carolina Delwig, agradeço pela contribuição crucial na realização de grande parte das práticas deste trabalho.

A segurança, apoio e estabilidade do dia a dia oferecido pela minha laia, mãe para continuar a busca pelos meus objetivos por um período que supera em muito os 2 anos de mestrado.

A todos os meus familiares pela compreensão, incentivo, sugestões e companheirismo nesta longa jornada. Muito obrigado.

À minha fiel companheira, amiga e namorada, Jaqueline, pelo ombro amigo, compreensão e incentivo; responsável por boa parte dessa conquista.

E a todos os brasileiros, pela contribuição prestada à educação para promoção das melhorias necessárias neste país.

“O conhecimento serve para encantar as pessoas e não para humilhá-las.”

Mario Sergio Cortella

Resumo

Foram desenvolvidos revestimentos condutores com características antiestáticas com misturas de diferentes resinas com cargas de um polímero intrinsecamente condutor, a polianilina (PAni). O objetivo é tornar condutora a superfície de um substrato isolante, o copolímero Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS), para blindagem e dissipação da carga estática. A PAni foi sintetizada em emulsão água/tolueno, em uma única etapa, e protonada com ácido dodecilbenzeno sulfonato (DBSA); obteve-se assim PAni/DBSA na fase sal de esmeraldina, solubilizada em tolueno. A PAni/DBSA em solução foi misturada com resinas acrílica e epóxi, para produção de revestimentos condutores, e foram avaliadas suas propriedades físico-químicas, morfológicas, mecânicas e elétricas. A PAni/DBSA assim como as resinas e os revestimentos produzidos foram caracterizadas por Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Destarte, caracterizaram-se os revestimentos por: Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Dispersiva de Raio-x, para análise da distribuição das fibras do polímero condutor; rugosímetro, para avaliação da homogeneidade dos filmes; Microscopia Óptica, para medição da espessura dos filmes sobre os substratos. Ensaio mecânicos de impacto e adesão foram realizados para verificação da eficiência da aplicabilidade dos revestimentos sobre os substratos. Também se analisou a influência da degradação na condutividade dos revestimentos em um ensaio acelerado de Câmara Úmida Ultravioleta e outra análise da condutividade em 4 pontas. Com base nos resultados obtidos, foi possível constatar que houve a dissipação e blindagem eletrostática, e conseqüentemente a possibilidade do uso dos revestimentos condutores com PAni em materiais não condutores como ABS.

Palavras Chaves: Polianilina; Revestimentos; Condutividade; Propriedades.

Abstract

Conductive coatings with antistatic characteristics have been developed from mixtures of different resins with charge of an intrinsically conductive polymer, polyaniline (PAni). The objective is to make the surface of an insulating substrate, the Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) copolymer, conductive for shielding and dissipation of static charge. PAni was synthesized in water / toluene emulsion in one step and protonated with dodecylbenzene sulfonate acid (DBSA); PAni / DBSA was thus obtained in the emerald salt phase, solubilized in toluene. PAni / DBSA in solution was mixed with acrylic and epoxy resins to produce conductive coatings, and their physical-chemical, morphological, mechanical and electrical properties were evaluated. PAni / DBSA as well as the resins and coatings produced were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. Thus, the coatings were characterized by: Scanning Electron Microscopy and X-ray Dispersive Spectroscopy, for analysis of the distribution of the conductive polymer fibers; roughness tester to evaluate the homogeneity of the films; Optical microscopy for measuring the thickness of films on substrates. Mechanical impact and adhesion tests were performed to verify the efficiency of the applicability of the coatings on the substrates. The influence of degradation on the conductivity of coatings was also analyzed in an accelerated Ultraviolet Wet Chamber assay and another 4-point conductivity analysis. Based on the results obtained, it was possible to verify that there was dissipation and electrostatic shielding, and consequently the possibility of using conductive PAni coatings in non-conductive materials such as ABS.

Keywords: Polyaniline; Coatings; Conductivity; Properties.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
3.1 Tintas Condutoras	4
3.2 Propriedades fundamentais dos Revestimentos por pintura	6
3.2.1 Aderência	6
3.2.2 Resistência à abrasão e ao impacto	7
3.2.3 Resistência às condições de exposição atmosférica	7
3.3 Propriedades Antiestáticas	7
3.4 Polímeros Intrinsecamente Condutores (PICs)	8
3.4.1 Polianilina	9
3.4.2 Síntese Química.....	10
3.4.3 Fórmula Estrutural da PANi	12
3.4.4 PANi uma estrutura semi cristalina	13
3.4.5 Mecanismo de Condução da Polianilina	13
3.5 Teoria da Percolação.....	15
3.6 Terpolímero ABS.....	17
3.7 Resina Acrílica.....	20
3.8. Resina Epóxi	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 Materiais	22
4.2 Polimerização da Anilina por Emulsão	22
4.3 Preparação das Tintas	24
4.4 Pintura por imersão.....	26
4.5 Caracterização dos Revestimentos	26
4.5.1 Medição da Rugosidade	27
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura/ Espectroscopia Dispersiva de Raios-X - MEV/EDS	28
4.5.3 Microscopia Óptica	29
4.5.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	29
4.6 Análise das Propriedades Mecânicas dos Filmes	30
4.6.1 Impacto	30
4.6.2 Adesão.....	31

4.7	Medições da Condutividade elétrica e influência da degradação	31
4.7.1	Medição da Condutividade elétrica em 4 pontas	31
4.8.2	Câmara de Fluorescência Ultravioleta UV.....	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1	Análise do Substrato de ABS sem Revestimento	34
5.2	Caracterização da PANi/DBSA por FTIR	35
5.3	Análises da Resina Acrílica com PANi/DBSA	36
5.3.1	Análise da Estrutura Química da Resina Acrílica	36
5.3.1.2	Análise da Estrutura Química da Resina Acrílica misturada com 10% de PANi/DBSA	37
5.3.2	Análise da Rugosidade dos Revestimentos	38
5.3.3	Morfologia dos Revestimentos	39
5.3.3.1	Morfologia dos Revestimentos para Análise da distribuição das fibras sobre o substrato	41
5.3.4	Espessura dos Revestimentos	43
5.3.5	Avaliação das Propriedades Mecânicas	46
5.3.5.1	Avaliação das propriedades mecânicas de Adesão.....	46
5.3.5.2	Avaliação das Propriedades Mecânicas de Impacto	48
5.3.6	Análise da Condutividade dos Revestimentos	48
5.3.6.1	Medições do fator de correção para o cálculo da condutividade em 4 pontas.....	48
5.3.6.2	Medição da corrente e potência pela técnica de 4 pontas.....	50
5.3.6.3	Cálculo do Expoente "t" no Limiar de Percolação Elétrica.....	53
5.3.6.4	Análise da Condutividade em 4 Pontas para os corpos de prova de ABS revestidos de tintas acrílicas com PANi/DBSA após ensaio acelerado de degradação.....	54
5.3.6.5	Cálculo do Expoente "t" no limiar de percolação elétrico para os corpos de prova expostos na câmara de degradação UV	56
5.3.8	Conclusões Parciais	57
5.4	Análise da Resina Epóxi com PANi/DBSA.....	58
5.4.1	Análise da Estrutura Química da Resina Epóxi.....	58
5.4.2	Análise da Estrutura Química da Resina Epóxi misturada com 10% de PANi/DBSA ..	59
5.4.3	Análise da Rugosidade dos Revestimentos.....	60
5.4.4	Morfologia dos Revestimentos para Análise da distribuição de Fibras sobre o Substrato	62
5.4.5	Espessura dos Revestimentos	64
5.4.6	Avaliação das Propriedades Mecânicas	66

5.4.6.1 Avaliação das Propriedades Mecânicas de Adesão	66
5.4.6.2 Avaliação das Propriedades Mecânicas de Impacto	68
5.4.7 Análise da Condutividade dos Revestimentos	69
5.4.7.1 Medições do fator de correção para o cálculo da condutividade em 4 pontas.....	69
5.4.7.2 Medição da corrente e potência pela técnica de 4 pontas.....	70
5.4.7.3 Cálculo do Expoente "t" no Limiar de Percolação Elétrica.....	72
5.4.7.4 Análise da Condutividade em 4 Pontas das amostras após ensaio de degradação.	73
5.4.7.5 Cálculo do Expoente "t" no limiar de percolação elétrico para as amostras expostas ao ensaio acelerado de degradação.	75
5.4.8 Conclusões Parciais	76
6. Conclusões.....	77
7. Trabalhos Futuros.....	78

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura da Síntese do Monômero Anilina, adaptado de [21].	9
Figura 2: Processo de Síntese da PANi adaptada de [17].	11
Figura 3: Estrutura da PANi/DBSA com solvente Tolueno adaptada de [18].	11
Figura 4: Estrutura da PANi adaptado de [23].	12
Figura 5: Estrutura da Leucoesmeraldina adaptado de [24].	12
Figura 6: Estrutura do Sal de Esmeraldina adaptado de [24].	12
Figura 7: Estrutura da Base de Esmeraldina adaptado de [24].	13
Figura 8: Estrutura da Pernigranilina adaptado de [24].	13
Figura 9: Ordenamento estrutural da PANi adaptada de [26].	13
Figura 10: Representação do mecanismo de Condução na Cadeia da PANi adaptado de [27].	14
Figura 11: Representação do mecanismo da Condutividade da PANi; em A, transporte intramolecular; B, transporte inter-cadeias; C, transporte Inter-partículas adaptado de [28].	15
Figura 12: Regiões do Limiar Percolativo do Níquel em um polímero isolante (Adaptado do 23º congresso CBECEMAT: “Estudo Experimental do limiar de Percolação da matriz de PVDF com partículas de Níquel”) (G.C. Dias, 2018).	16
Figura 13: Log (σ) X Log (fc-fp).	17
Figura 14: Fórmula estrutural dos monômeros usados na redução do ABS. adaptado de [33].	18
Figura 15: Estrutura do ABS adaptado de [34].	18
Figura 16: Distribuição dos nódulos de Butadieno na matriz Acrinonitrila-Estireno adaptado de [35].	18
Figura 17: Triângulo de Propriedades do ABS adaptado de [37].	19
Figura 18: da Resina Acrílica adaptado de [41].	20
Figura 19: Estrutura do Grupo Epóxi adaptado de [42].	21
Figura 20: Imagem do aparato usado na polimerização por Emulsão da Anilina. Foto do autor.	23
Figura 21: Imagem do aparato mostrando o processo de solubilização da PANi/DBSA em tolueno e separação da fase aquosa.	23
Figura 22: Imagem do aparato mostrando a separação da PANi/DBSA –tolueno da água com o DBSA não reagido.	24
Figura 23: Corpos de Prova do ABS Obtidas por imersão nas tintas condutoras	26
Figura 24: Visão Frontal do Equipamento RP-200 [43].	28
Figura 25: Técnica de 4 Pontas [50].	32
Figura 26: a) ABS sem ataque de tolueno; b) ABS condicionada por tolueno em um intervalo de tempo de 1 minuto.	34
Figura 27: FTIR da PANi/DBSA.	35
Figura 28: FTIR da Resina Acrílica.	36
Figura 29: Espectroscopia de Infravermelho: a) Resina Acrílica; b) PANi/DBSA; c) Mistura de PANi/DBSA e Resina Acrílica	37
Figura 30: Análise da rugosidade em função do percentual de PANi/DBSA na resina acrílica.	38
Figura 31: Resina Acrílica com diferentes proporções de PANi/DBSA; ABS imerso em tinta base acrílica com: a) 9% PANi/DBSA; b) 17% PANi/DBSA; c) 30% PANi/DBSA; d) 40% PANi/DBSA; e) 50% PANi/DBSA; f) Imagem com magnitude aumentada 1000 vezes 50% PANi/DBSA.	40
Figura 32: Percentual de PANi/DBSA x percentual de massa de enxofre.	41

Figura 33: Mapeamento do enxofre no substrato do ABS imerso nas tintas com resina acrílica; a) 9% PAni/DBSA b) 17% PAni/DBSA. c) 30% PAni/DBSA. d) 40% PAni/DBSA.	43
Figura 34: Espessura do revestimento na superfície do substrato em função do percentual de PAni/DBSA na resina.	44
Figura 35: Imagens da microscopia ótica das tintas com resina acrílica com composição de PAni/DBSA; a) 9% PAni/DBSA; b) 17% PAni/DBSA; c) 30% PAni/DBSA; d) 40% PAni/DBSA; e) 50% PAni/DBSA.	45
Figura 36: Formas de ruptura no processo de Pull-off. a) 9% PAni/DBSA na Resina Acrílica com uma ruptura da cola. b) 17% PAni/DBSA na resina acrílica com uma ruptura adesiva da tinta sobre o substrato; c) 30% PAni/DBSA na resina acrílica com uma ruptura adesiva da tinta sobre o substrato; d) 40% PAni/DBSA na resina acrílica com uma ruptura coesiva da tinta; e) 50% PAni/DBSA na resina acrílica com uma ruptura 100% coesiva da tinta.	47
Figura 37: Imagens da amostra imersa na tinta com 9% PAni/DBSA: a) Imagem superior da amostra; b) Imagem inferior da amostra.	48
Figura 38: Tabela com os fatores de Correção retirado de [50].	50
Figura 39: Percentual de PAni/DBSA em resina Acrílica.	52
Figura 40: Log (σ) X Log ($f_c - f_p$) e seu coeficiente angular correspondem ao expoente t.	53
Figura 41: Condutividade das amostras para diferentes composições de PAni/DBSA.....	54
Figura 42: Expoente t para; a) sem exposição; b) 250 horas de exposição; c) 500 horas de exposição; d) 1000 horas de exposição.	56
Figura 43: FTIR da Resina Epóxi.....	58
Figura 44: Espectroscopia de Infravermelho: a) Resina Epóxi; b) PAni/DBSA; c) PAni/DBSA misturada à Resina Epóxi	60
Figura 45: Análise da rugosidade em função do percentual de PAni/DBSA na resina acrílica ...	60
Figura 46: Análise da rugosidade em função do percentual de PAni/DBSA de ambas as resinas	61
Figura 47: Resina Epóxi com diferentes composições de PAni/DBSA; ABS imerso em tinta base epóxi com a) 9% PAni/DBSA; b) com 19% PAni/DBSA; c) com 30% PAni/DBSA; d) com 40% PAni/DBSA; e) com 40% PAni/DBSA.....	62
Figura 48: Percentual de PAni/DBSA x massa Percentual de Sódio.....	63
Figura 49: Espessura do revestimento na superfície do substrato em função do percentual de PAni/DBSA na resina epóxi.....	64
Figura 50: Imagens da microscopia ótica das tintas com resina epóxi com proporção de PAni/DBSA; a) 9% PAni/DBSA;. b) 19% PAni/DBSA;. c) 30% PAni/DBSA.; d) 40% PAni/DBSA	65
Figura 51: Relação do tamanho da espessura do filme sobre o substrato das resinas epóxi e acrílica misturadas a PAni/DBSA	66
Figura 52: Formas de ruptura no processo de Pull-off. a) 9% PAni/DBSA na resina epóxi com uma ruptura adesiva. b) 19% PAni/DBSA na resina epóxi com uma ruptura adesiva da tinta; c) 30% PAni/DBSA na resina epóxi com uma ruptura adesiva da tinta sobre o substrato; d) 40% PAni/DBSA na resina epóxi com uma ruptura 100% coesiva.....	68
Figura 53: Imagens da amostra imersa na tinta com 9% PAni/DBSA: a) superior; b) inferior....	68
Figura 54: Condutividade das amostras em função da proporção de PAni/DBSA em resina epóxi	71
Figura 55: Limiar de Percolação elétrica e expoente "t".....	72

Figura 56: Condutividade das amostras para diferentes composições de PANi/DBSA: a) todos os intervalos da câmara UV b) sem ensaio c) ensaio de 250 horas d) ensaio de 500 horas e) Ensaio de 1000 horas.....	73
Figura 57: Expoente t para; a) 0 hora de exposição; b) 250 horas de exposição; c) 500 horas de exposição; d) mil horas de exposição.....	75

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição da Tinta com resina Acrílica	25
Tabela 2: Composição da Tinta com Resina Epóxi	25
Tabela 3: Análise da Adesão para as os filmes obtidos com as tintas produzidas de acordo com a tabela 1	46
Tabela 4: Medições realizadas sobre os substratos revestidos e virgem	49
Tabela 5: Medições dos potenciais e correntes	51
Tabela 6: Condutividade em função do Percentual do PANi/DBSA	51
Tabela 7: Condutividades no Ensaio Acelerado	55
Tabela 8: Medidas de Adesão da Resina Epóxi no ensaio <i>Pull-Off</i>	67
Tabela 9: Medições realizadas sobre os substratos revestidos e virgem	69
Tabela 10: Medições da corrente e Potencial.....	70
Tabela 11: Condutividade do Revestimento x proporção de PANi/DBSA	71
Tabela 12: Condutividades no ensaio acelerado	74

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, em ciência e tecnologia dos materiais, associar as propriedades específicas de dois materiais diferentes para o desenvolvimento de um produto é cada vez mais importante para que esse tenha o desempenho esperado na finalidade à qual ele é requisitado. Os materiais são classificados como cerâmicos, poliméricos e metálicos. Cada classe de materiais possui determinadas características e propriedades: mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas; além de outras características como densidade, resistência à degradação e processabilidade. Os materiais, podendo ser de uma mesma ou de diferentes classes, podem apresentar características adicionais em suas propriedades, considerando as misturas com espécies semelhantes ou distintas. Destarte, pode ser adicionada uma característica condutora em um material isolante.

Materiais condutores que possuem propriedades antiestáticas despertam interesse nas aplicações tecnológicas por possibilitar blindagem eletrostática no acondicionamento de produtos eletrônicos, e ao mesmo tempo a dissipação da carga estática em processos em que a operação requer a utilização de agentes químicos inflamáveis; já que uma centelha oriunda de uma descarga eletrostática entre dois corpos pode gerar explosões ou danificar o componente eletrônico.

A grande maioria dos polímeros são isolantes elétricos que podem acumular carga estática. Polímeros intrinsecamente condutores (PICs), conhecidos como metais sintéticos, foram desenvolvidos pela primeira vez por Shirakawa e colaboradores no final de 1970. A polianilina (PAni) é um dos PICs mais estudados por diversas características: alta estabilidade ao meio ambiente, condutividade elétrica relativamente elevada, facilidade de síntese, boa reversibilidade nas reações redox e monômero de baixo custo. O único problema deste polímero está na dificuldade de processabilidade, devido à degradação que ocorre abaixo da temperatura de fusão e dificuldade de solubilização.

O monômero anilina, que dá origem à PAni, pode ser processado por síntese química em um processo de emulsão em uma única etapa, obtendo assim a PAni no

estado solúvel, desde que escolhido um solvente adequado, o que auxilia bastante o seu emprego.

Com o objetivo de agregar condutividade a polímeros isolantes, são misturadas cargas condutoras em matrizes poliméricas. Desse modo, essas misturas oferecem materiais com as características das matrizes poliméricas desejadas e ao mesmo tempo dissipadores de eletricidade estática e com blindagem eletromagnética. Na maioria dos casos, essa mistura se dá no processamento da matriz isolante, com adição das cargas condutoras, que afeta principalmente as propriedades mecânicas do polímero e modifica as condições de processamento.

Uma proposta diferente desta linha pode ser o uso de um revestimento condutor sobre matrizes isolantes sem a necessidade da adição de carga condutora durante a fase de processamento. Assim, a simples mistura da PANi em resinas poliméricas, criando revestimentos condutores, e a aplicação desses revestimentos sobre o substrato isolante, permitiria obter os objetos poliméricos dissipadores de carga estática.

Deste modo, materiais antiestáticos com as propriedades dos polímeros podem ser desenvolvidos com um revestimento condutor sobre a superfície de um substrato polimérico. Os indicadores de valores satisfatórios de condutividade para materiais antiestáticos usados para dissipação e blindagem eletrostática estão acima de 10^{-7} S.cm⁻¹.

A anilina será polimerizada em uma única etapa de emulsão com o uso de um dopante para alcançar sua fase condutora de sal de esmeraldina. Logo após é realizado misturas com as resinas acrílicas e epóxi para produção das tintas condutoras. As tintas condutoras serão aplicadas em diferentes substratos de ABS para realização dos ensaios de condutividade para verificar a possibilidade de dissipação da carga estática e blindagem eletrostática, assim como a avaliação das propriedades físico-químicas e morfológicas dos revestimentos produzidos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

- Desenvolver revestimentos condutores pela incorporação de PANi e aplicação sobre substratos poliméricos isolantes, para que atinjam valores de condutividade satisfatórios para blindagem e dissipação da carga eletrostática.

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar os efeitos dos processos degradativos por exposição à radiação UV nas condutividades dos revestimentos formulados;
- Analisar as propriedades físico-químicas e morfológicas dos revestimentos sobre o substrato.
- Comparar os valores da condutividade de duas tintas produzidas com resinas diferentes, acrílica e epóxi, com proporção de PANi semelhante.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção serão apresentados conceitos teóricos relevantes para a contextualização e justificativa desta pesquisa.

3.1 Tintas Condutoras

Tinta é um composto polimérico que pode ter forma líquida ou sólida e que, após a secagem e normalmente também cura, forma revestimentos com propriedades estéticas, decorativas, anticorrosivas e impermeabilizantes. As tintas podem ser pigmentadas ou não e após sua aplicação se convertem em um revestimento, proporcionando às superfícies características adicionais necessárias ao substrato [1].

A resina (veículo fixo da tinta) é a responsável direta pela continuidade e formação da película e também pela maior parte das propriedades físico-químicas. São na maioria das vezes de natureza orgânica e é o elemento que agrega as partículas formadoras de película da tinta. Também é o constituinte que caracteriza a tinta, normalmente empresta o nome e determina o grau de adesão desta [2] [3].

Os componentes voláteis são substâncias usadas para solubilizar a resina, controlar a viscosidade e facilitar a aplicação das tintas, ou seja, ação de solvente. Sua escolha tem papel fundamental sobre as propriedades da película e o processamento das tintas. Bons solventes são aqueles em que as moléculas de polímeros estão estendidas ao longo da cadeia molecular e a interação polímero-polímero acarreta a formação de um filme com elevada coesão. Caso contrário, as moléculas tendem a se enrolar como novelos acarretando em um filme com baixa coesão. O solvente escolhido também irá definir o tempo de secagem da tinta [4].

Uma das metas na fabricação das tintas é obter a máxima concentração de polímero com uma viscosidade adequada. Dessa forma é preciso balancear as concentrações de solvente e resina da película resultante para o processo de pintura [5].

Os pigmentos são partículas sólidas, finamente divididas, insolúveis no veículo fixo, e são utilizados nas tintas com objetivo estético ou decorativo,

impermeabilizantes ou para a proteção anticorrosiva. Uma tinta pode ser formulada com um ou mais pigmentos combinados, dependendo do que se espera da película de tinta e das propriedades que se deseja [4],[5].

As cargas são adicionadas nas resinas conferindo determinadas características ao revestimento e redução de custo.[2].

Blendas de misturas poliméricas condutoras de eletricidade ocorrem devido à adição de cargas condutoras em matrizes de polímeros isolantes, [6]. No caso de produção de tintas condutoras convencionais, as resinas são isolantes, e se adiciona como carga, partículas condutoras.

Tintas condutoras criam revestimentos sobre substratos que possibilitam a eliminação da carga estática de uma superfície isolante. As partículas condutoras podem ser: nanotubos de carbono (NTCs), negro de fumo (NFC), fibras de carbono, grafite, materiais metálicos ou semicondutores inorgânicos e polímeros intrinsecamente condutores (PICs). [7], [8], [9].

Os PICs têm apresentado bons resultados na formulação de tintas condutoras, sendo muitas vezes mencionados em trabalhos acadêmicos como pigmentos anticorrosivos, conferindo uma proteção anódica aos substratos ferrosos [10].

A mistura física de pelo menos dois materiais, os quais são imiscíveis entre si e possuem propriedades físicas e químicas distintas, como o caso da resina e da carga antiestática, podem combinar as características da resina e das cargas. As resinas se caracterizam por ser a fase contínua e as cargas uma fase dispersa imiscível na resina. As combinações das características tornam a resina, que é inicialmente isolante, em condutora, devido à condução intrínseca do agente condutor misturado a essa. Assim, é criada uma tinta condutora capaz de dissipar as cargas estáticas [8].

A PANi, por se tratar de um material com boa condutividade, estabilidade ao meio ambiente e baixo custo do monômero, é uma ótima candidata para formulação de tintas condutoras capazes de dissipar as cargas estáticas. Trata-se de um polímero intrinsecamente condutor que é adicionado, normalmente como carga, em uma resina para desenvolver um revestimento condutor [8].

3.2 Propriedades fundamentais dos Revestimentos por pintura

Há diversas propriedades físico-químicas importantes para avaliar a durabilidade do revestimento por pintura. As aplicadas para este estudo são: aderência; resistência à abrasão, ao impacto e às condições de exposição atmosférica [5].

3.2.1 Aderência

O revestimento por pintura com baixa aderência acarreta em uma série de problemas; se ficar exposto ao intemperismo natural, sob ação de raios solares e sujeito aos processos naturais de dilatação e contração, poderá ocorrer o descascamento [5].

Devido a isso, a superfície do substrato exerce um papel fundamental no processo de adesão do revestimento. As formas de aderência são: difusão, ancoragem mecânica, eletrônica e adsorção. Essas quatro formas não competem entre si, e sim, atuam em conjunto [5]:

- Difusão é quando o adesivo e o substrato possuem um parâmetro de solubilidade similar. Isso requer que a cadeia do polímero do revestimento e do substrato possuam mobilidade suficiente e sejam mutuamente compatíveis [5].
- Ancoragem é a inserção mecânica do adesivo nas irregularidades superficiais do substrato. Isso acontece devido à viscosidade adequada da tinta aplicada e pode ser alcançado com um bom condicionamento do substrato [5].
- Eletrônica é a atração dos polos opostos entre o substrato e a tinta [5].
- A adsorção propõe que um íntimo contato intermolecular deve haver para se conseguir uma interface mais aderente. Essa adesão se dá devido às forças interatômicas e intermoleculares e são estabelecidas na interface do substrato e do revestimento [5].

3.2.2 Resistência à abrasão e ao impacto

A resistência à abrasão e impacto são duas propriedades importantes, que caracterizam o grau de resistência do filme às ações mecânicas que o substrato pode receber, dependendo de sua finalidade [11].

3.2.3 Resistência às condições de exposição atmosférica

Os revestimentos ficam sujeitos à ação de diversos agentes que contribuem para sua degradação, como radiação solar, umidade, sais, ventos, etc. Portanto, há a necessidade dos revestimentos possuírem resistência adequada às condições de exposição [8].

3.3 Propriedades Antiestáticas

Embalagens com características antiestáticas despertam interesse em aplicações tecnológicas, principalmente no acondicionamento de circuitos eletrônicos e na dispersão da carga estática. Evitando danos em equipamentos eletrônicos mais sensíveis e possíveis centelhas oriundas de uma diferença de potencial quando em contato com líquidos inflamáveis. As cargas condutoras alteram a resistência elétrica dessas embalagens, reduzindo-a e conseqüentemente facilitando sua rápida dissipação da superfície [11].

Baseado nos fatores que determinam o acúmulo da carga estática nos polímeros, existem alguns procedimentos que podem eliminar a eletricidade estática nesses materiais. Uma das formas é a incorporação de carga condutora na massa polimérica, a outra, é a aplicação de um revestimento condutor na superfície [8].

Uma das desvantagens do desenvolvimento de materiais condutores por via revestimento seria a eliminação do agente ativo com o tempo, devido a processos degradativos como limpeza e radiação ultravioleta [12].

Essas cargas condutoras são utilizadas para dissipar carga elétrica na superfície do substrato, como em aterramento de equipamentos. Os fins a que se justificam

destinar essas cargas como revestimentos são: evitar acúmulo de poeira, evitar choques elétricos quando aterrados, evitar danos eletrostáticos em equipamentos eletrônicos sensíveis e evitar centelhas que possam ocasionar explosões em contato com líquidos inflamáveis. [8], [12], [13]

As centelhas são geradas devido à carga que se situa superficialmente em um substrato e é transferida para outro substrato por contato ou indução [12]. Para estas aplicações é necessário que a superfície do material isolante tenha uma condutividade acima de $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ [12], [14].

3.4 Polímeros Intrinsecamente Condutores (PICs)

Os polímeros são materiais geralmente isolantes, pelo fato de sua estrutura não possuir elétrons livres como os metais dada a ligação covalente entre seus constituintes, e ser necessário muita energia para que os elétrons realizem a transição eletrônica da banda de valência para a banda condutora [15].

É importante para ciência e tecnologia desenvolver materiais condutores que combinem as propriedades mecânicas dos polímeros convencionais com as propriedades eletrônicas dos metais e semicondutores. Destarte, diversas pesquisas em ciência e tecnologia procuram desenvolver formas de combinar estas propriedades, sendo uma delas os PICs e a outra os polímeros extrinsecamente condutores [16].

Os polímeros extrinsecamente condutores são assim classificados quando se utiliza uma carga condutora em uma matriz polimérica isolante. Desse modo, o produto final, também conhecido por alguns acadêmicos como compósito, passa a ter uma determinada condutividade [17].

PICs são denominados como metais sintéticos, pois possuem capacidade de conduzir eletricidade sem necessidade de uma carga condutora na matriz polimérica.[18] Foram desenvolvidos pela primeira vez, por Shirakawa e colaboradores no final de 1970, quando observaram que o poliacetileno, ao ser exposto a vapores de agentes oxidantes ou redutores, poderia ter sua condutividade elétrica aumentada em até dez ordens de grandeza [19].

3.4.1 Polianilina

A PAni é o PIC mais estudado devido à sua alta estabilidade ao meio ambiente, condutividade elétrica relativamente elevada, facilidade de síntese, boa reversibilidade nas reações redox, monômero de baixo custo e inúmeras aplicações tecnológicas possíveis. O principal problema em relação a esse polímero continua sendo a questão da degradação, que ocorre abaixo da temperatura de fusão, assim como a solubilidade, que é baixa [14].

Alguns dos problemas podem ser resolvidos com a seleção de um dopante adequado, que torna a PAni mais solúvel em solventes orgânicos. Em relação à dificuldade de processabilidade em altas temperaturas, a PAni pode ser usada também como carga de resinas poliméricas, ou misturas poliméricas condutoras, com o intuito de criar um revestimento condutor sem a necessidade de processos de fusão em altas temperaturas para a aditivação de matrizes isolantes. Assim, cria-se um polímero extrinsecamente condutor: utilizando uma resina isolante e um polímero condutor intrínseco para tornar as matrizes isolantes condutoras [20].

A anilina, que é o monômero responsável pela síntese da PAni é obtida pela nitração dos anéis aromáticos do benzeno por uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico concentrado. O ácido nítrico e o ácido sulfúrico reagem entre si formando um íon nítrico que reage com o anel benzênico, formando um nitrobenzeno. Os nitrossubstituídos podem ser reduzidos por ferro metálico ou SnCl_2 e formar as arilaminas. Na figura 1 é representado o processo de nitração do benzeno, com a formação do monômero anilina [21].

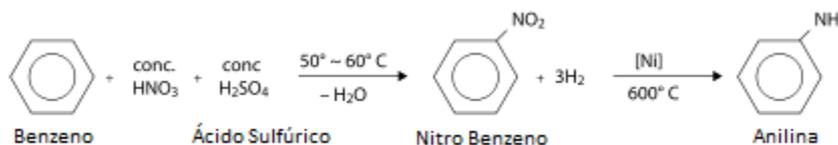


Figura 1: Estrutura da Síntese do Monômero Anilina, adaptado de [21].

Este monômero pode polimerizar por dois processos diferentes: Síntese Química e Síntese Eletroquímica. Neste trabalho foi adotado o processo de síntese química.

3.4.2 Síntese Química

A síntese química da PANi pode utilizar vários agentes oxidantes, como: Persulfato de Amônio, Dicromato de Potássio, Iodato de Potássio e Peróxido de Hidrogênio. Os ácidos dopantes utilizados podem ser orgânicos (ácido p-tolueno sulfônico, dodecilbenzeno sulfônico e canforsulfônico) e inorgânicos (HCl, H₂PO₄, H₃PO₄, HClO₄) e poliácidos [14].

O método químico é utilizado quando maiores quantidades de PANi são desejadas e forma cadeias longas que apresentam maior variedade de tamanho, entre 4500 a 130000 g/mol, diferentemente do caso da síntese eletroquímica, que forma cadeias de tamanho menos variável, 95000 g/mol, devido ao maior controle do potencial de oxidação. O rendimento da síntese eletroquímica é menor [14].

A PANi dopada com ácidos protônicos funcionalizados, tal como dodecilbenzeno sulfonato (DBSA) possibilita sua diluição em líquidos orgânicos fracamente polares como tolueno e xileno [20]. A PANi, na sua forma de sal de esmeraldina dopada com ácido protônico funcionalizado, pode ser obtida sem necessidade de redopagem, em apenas uma etapa, em um processo por emulsão. Neste processo é utilizado o monômero anilina, agente oxidante, ácido protônico funcionalizado, água e um solvente apolar. Dessa forma pode-se ter um precipitado de PANi/Ácido diluído no solvente apolar utilizado [22].

A PANi é um poliaromático cíclico contendo anéis benzenos ligados entre si na posição 'para'. Um dos elétrons do par eletrônico dos átomos de nitrogênio é removido durante o processo de oxidação e faz uma ligação com outro monômero da anilina que sofre o mesmo processo. Na figura 2 é representado o início do processo de polimerização, em que o caminho 1 é predominante no início devido maior número de monômeros. No último estágio, quando todo monômero for consumido, o caminho dois passa a ser preferencial [17].

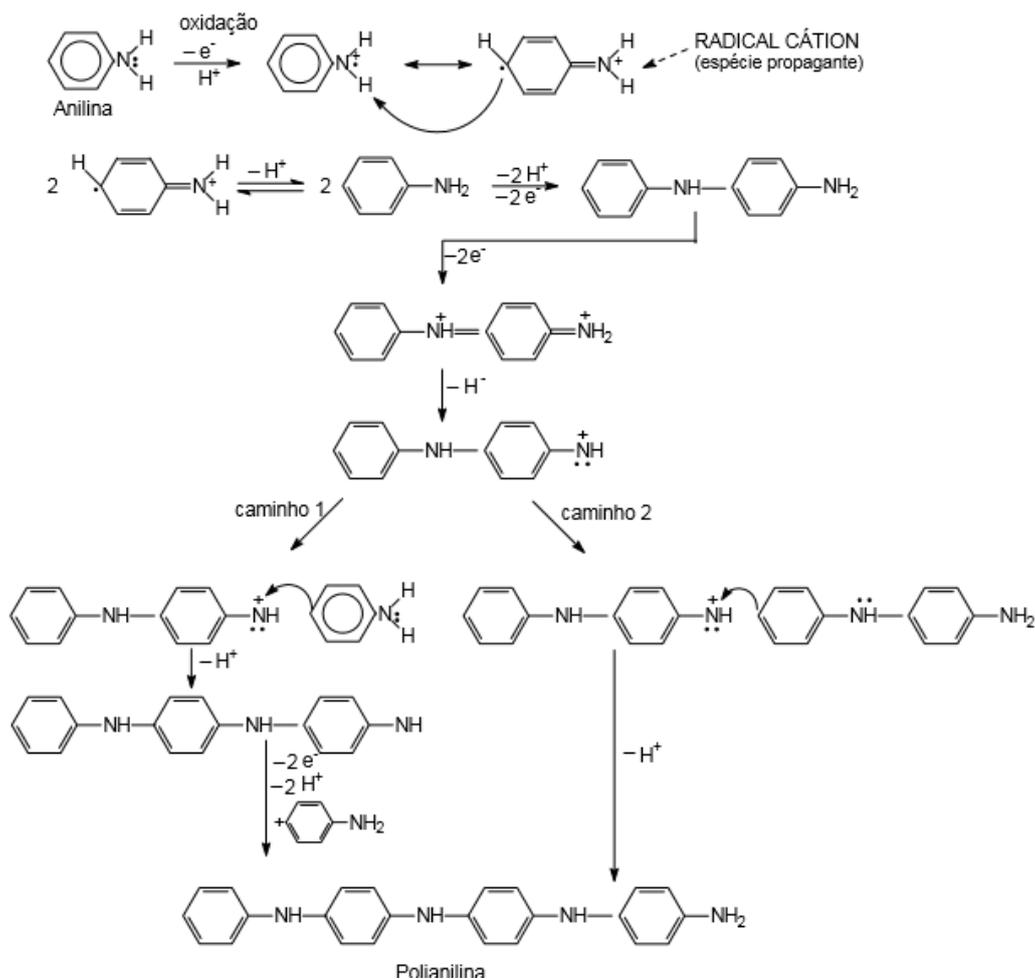


Figura 2: Processo de Síntese da PANi adaptada de [17]

A estrutura da PANi obtida com o ácido protônico DBSA em solução com tolueno está representada na figura 3. Trata-se de um sal de esmeraldina dopado, que apresenta condutividade [18].



Figura 3: Estrutura da PANi/DBSA com solvente Tolueno adaptada de [18]

3.4.3 Fórmula Estrutural da PANi

A PANi pode existir em vários estágios de oxidação, dependendo da maneira como foi sintetizada. A figura 4 é um representação da PANi que pode apresentar y unidades na forma reduzida e 1-y na forma oxidada[23].

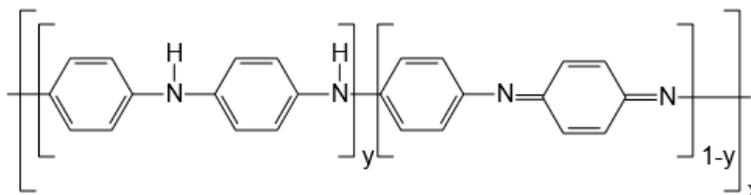


Figura 4: Estrutura da PANi adaptado de [23].

O anel quinoide representa a PANi oxidada e o anel benzenóide a PANi reduzida conforme a figura 4.

A Leucoesmeraldina é a forma totalmente reduzida do polímero, em que ($y = 1$), apresenta uma coloração amarela e é isolante (Figura 5). A esmeraldina é o estado de oxidação com 25% das formas aminas transformadas em iminas ($y = 0,5$), é parcialmente oxidada, pode apresentar duas colorações diferentes que irá depender se a estrutura é dopada ou não dopada. A estrutura da esmeraldina dopada, sal de esmeraldina, apresenta uma coloração esverdeada e é condutora (Figura 6), a base esmeraldina, que é isolante e não dopada, apresenta uma coloração azul (Figura 7). A pernigranilina (figura 8) é o polímero na sua fase totalmente oxidada, apresenta uma coloração roxa e tem 50% das aminas convertidas em iminas e é isolante [24].

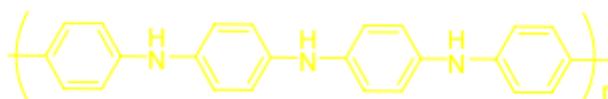


Figura 5: Estrutura da Leucoesmeraldina adaptado de [24].

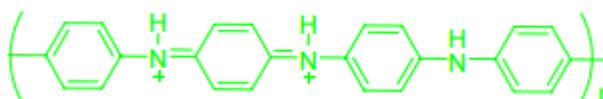


Figura 6: Estrutura do Sal de Esmeraldina adaptado de [24].

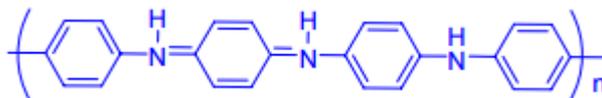


Figura 7: Estrutura da Base de Esmeraldina adaptado de [24].

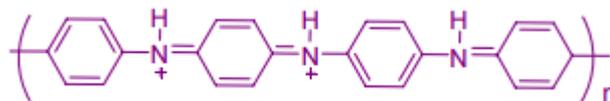


Figura 8: Estrutura da Pernigranilina adaptado de [24].

O fenômeno de condução ocorre principalmente no estágio em que a esmeraldina é dopada com um ácido, podendo ser reversível. Em contato com solução básica, a esmeraldina apresenta uma coloração azul típica da base de esmeraldina. Já em contato com solução ácida a esmeraldina é dopada e assume uma coloração esverdeada [25].

3.4.4 PANi uma estrutura semi cristalina

A PANi se caracteriza por possuir uma estrutura semicristalina, com uma região heterogênea, cristalina (ordenada) rodeada por uma fase amorfa (desordenada) Figura 9. [26]

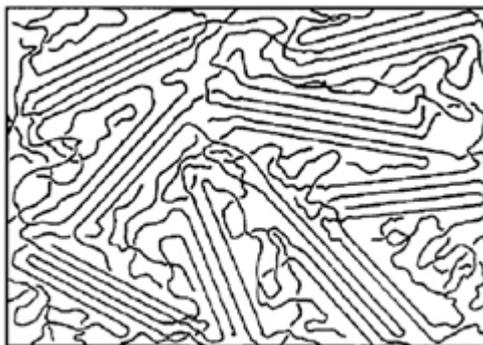


Figura 9: Ordenamento estrutural da PANi adaptada de [26].

3.4.5 Mecanismo de Condução da Polianilina

Materiais metálicos são bons condutores pelo fato de possuírem elétrons livres na sua estrutura cristalina. Isso faz com que esses elétrons tenham maior mobilidade ao longo do material quando aplicado um fluxo de corrente [15].

Diferentemente dos materiais metálicos, a condutividade da PANi é explicada pelo mecanismo de condução dos materiais semicristalino. As vacâncias dão origem a uma banda de energia que se sobrepõe à banda de valência e à de condução, criando uma banda parcialmente preenchida em temperatura ambiente [27].

Como se observa na figura 6, o cátion do nitrogênio atua como vacância portadora de carga. A formação de um polaron, radical cátion de spin $1/2$, cria distorções no retículo cristalino da PANi. Os elétrons adjacentes dos nitrogênios neutros saltam para o portador de carga tornando-o neutro. Assim outras vacâncias são criadas e outros são produzidos ao longo da cadeia e desse modo funciona a mobilidade eletrônica da PANi. Na figura 10 é exposta de forma ilustrativa como funciona a mobilidade eletrônica da cadeia da PANi. Assim, na estrutura polarizada, um elétron começa a se mover ao longo da cadeia do polímero em um determinado sentido e os portadores de cargas correspondente são movimentado ao longo do comprimento da cadeia no sentido oposto, criando condução elétrica. No entanto, no caso de uma estrutura bipolarizada, este tipo de movimento de elétrons e vacâncias não é possível, uma vez que os dois elétrons estão localizados de forma adjacente, assim como as duas vacâncias. A razão para a natureza condutora do sal de esmeraldina e a natureza isolante da pernigranilina pode ser explicada por essa teoria [14], [27].

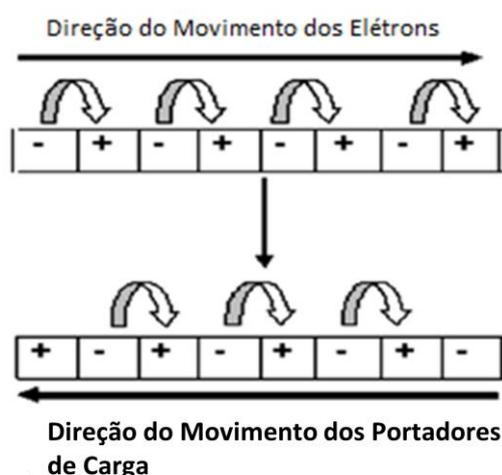


Figura 10: Representação do mecanismo de Condução na Cadeia da PANi adaptado de [27].

Outra possibilidade é o salto dos portadores de carga entre as cadeias e entre as partículas da PANi. Como mostrado na figura 11, em A o transporte eletrônico ocorre

nas cadeias devido ao salto dos portadores de carga. Já no transporte entre as cadeias, no caso B, pode haver deslocamento dos polarons e bipolarons de uma mesma cadeia, assim como no transporte entre partículas que é apresentado em C [28].

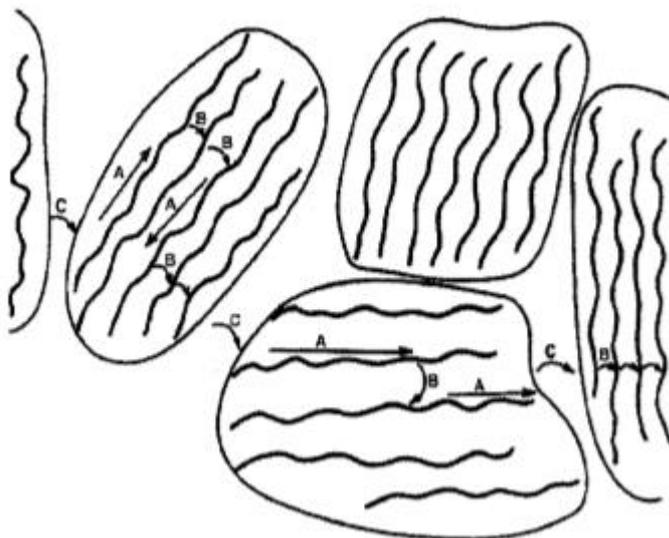


Figura 11: Representação do mecanismo da Condutividade da PANi; em A, transporte intramolecular; B, transporte inter-cadeias; C, transporte Inter-partículas adaptado de [28].

Assim a condutividade será proporcional ao produto dos portadores de carga e à mobilidade dos portadores. Então, quando dopado, o sal de esmeraldina aumenta o número dos portadores de carga. Os polímeros condutores possuem uma mobilidade intrínseca ao longo de sua cadeia, que se torna mais eficiente para o caso da estrutura de sal de esmeraldina, que é 50% reduzida e 50% oxidada, facilitando a criação de polarons ao invés de bipolarons nas cadeias [29].

3.5 Teoria da Percolação

A teoria da percolação foi proposta em 1957 por Broadbent e Hammersley [30]. Havendo um maior aumento da condutividade em função da maior concentração de aditivo condutor, é a zona conhecida como limiar de percolação elétrico. Na figura 12, na região não percolativa (região 1), a condutividade da mistura é mais próxima à matriz isolante, no caso, pois a fase condutora está bem dispersa e bem distribuída no polímero isolante. Acima da concentração crítica do níquel, atinge-se o limiar de percolação, em que há uma mudança significativa da condutividade elétrica da mistura. Nesta região percolativa (região 2), há o aumento do número de contatos das

partículas ou aglomerados do aditivo condutor formando-se uma rede condutora que facilita a condutividade elétrica da mistura, podendo atingir valores de condutividade próximas ou iguais à do aditivo condutor puro. Na região 3 há uma estabilização da condutividade devido à saturação do número de contatos entre as fibras ou partículas do aditivo condutor [31].

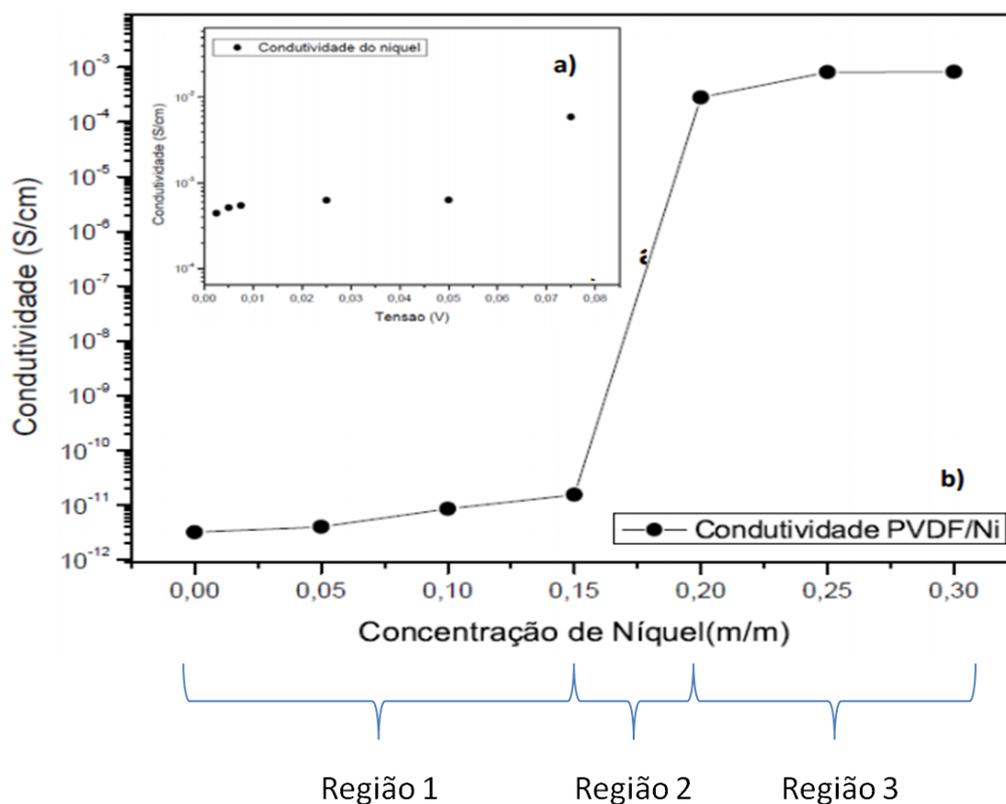


Figura 12: Regiões do Limiar Percolativo do Níquel em um polímero isolante (Adaptado do 23º congresso CBECEMAT: “Estudo Experimental do limiar de Percolação da matriz de PVDF com partículas de Níquel”) (G.C. Dias, 2018)

O limiar de percolação pode ser determinado pela Equação 1, em que σ é a condutividade elétrica da mistura, f_c é a fração mássica da carga condutora na mistura, σ_c é a condutividade elétrica da fase condutora, f_p é a fração mássica da carga condutora no limiar de percolação e t é o expoente crítico [32].

$$\sigma = \sigma_c X(f_c - f_p)^t \quad \text{Equação 1}$$

O expoente t corresponde ao número de contatos médios entre as partículas no limiar de percolação, podendo variar de acordo com o tipo de sistema, se bidimensional ou tridimensional, ou de acordo com o formato da carga condutora. Por

isso, o limiar de percolação depende de vários fatores como o formato das cargas (fibras ou partículas), sua dispersão na resina, a quantidade em massa da carga condutora, o tamanho e as interações entre si, assim como a interação com as moléculas da matriz isolante. [6]

Da figura 13, módulos de $\text{Log}(\sigma) \times \text{Log}(fc-fp)$ são baseados nos dados da figura 12, tomando por base o coeficiente angular da reta da linha de tendência dos pontos estabelecidos pelo $\text{Log}(\sigma) \times \text{Log}(fc-fp)$, pode-se extrair o expoente t e consequentemente o número de contatos médios entre as partículas de níquel no limiar de percolação elétrico. Na ocasião t é 0,364.

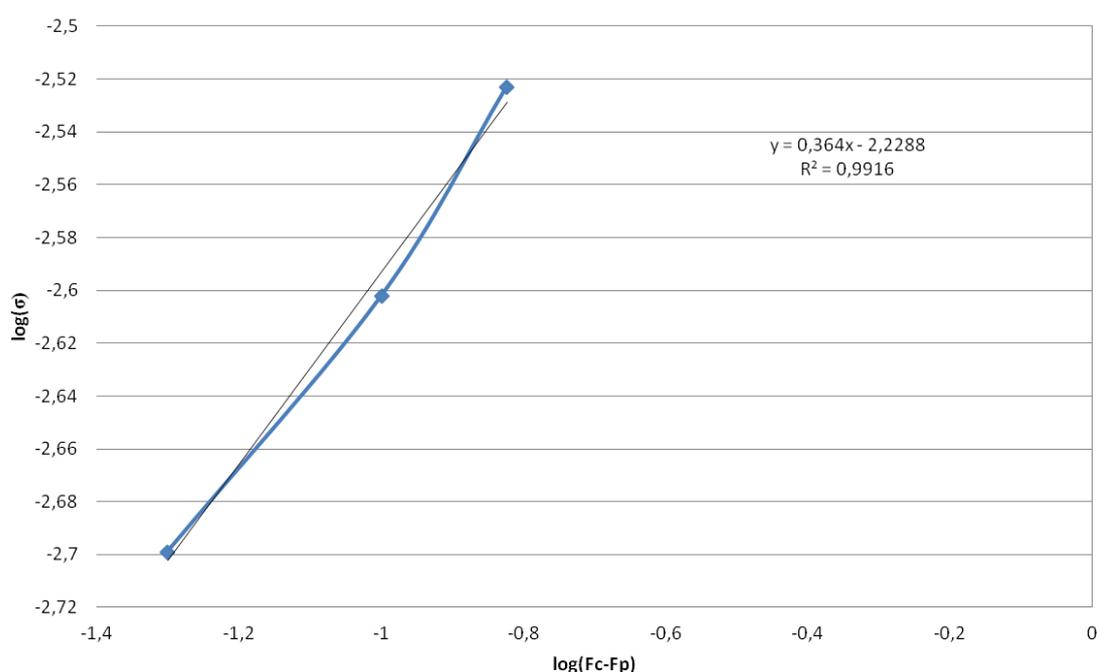


Figura 13: $\text{Log}(\sigma) \times \text{Log}(fc-fp)$.

3.6 Terpolímero ABS

O ABS é um material composto, isolante, formado por três tipos de monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno. As estruturas dos monômeros são apresentadas na figura 14 [33].

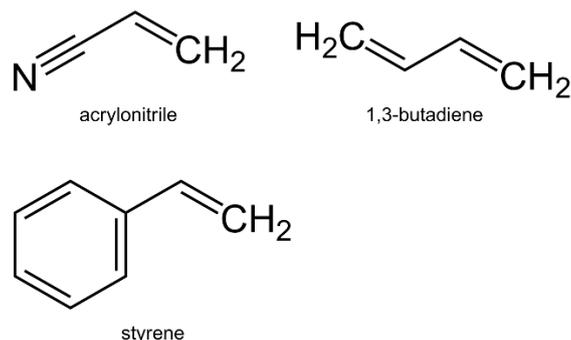


Figura 14: Fórmula estrutural dos monômeros usados na redução do ABS. adaptado de [33].

O terpolímero ABS possui uma estrutura semelhante à borracha rígida, contendo butadieno em suspensão, sob a forma de partículas dispersas em uma fase contínua de copolímero estireno-acrilonitrila. Pode-se visualizar a estrutura do terpolímero na Figura 15 [34].

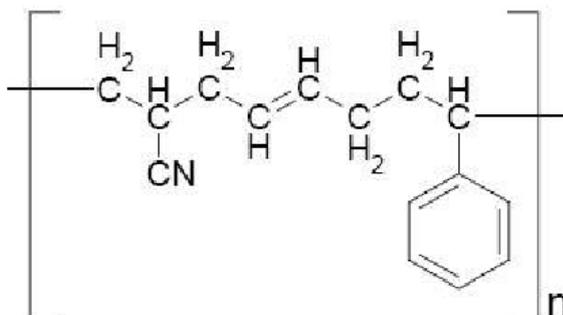


Figura 15: Estrutura do ABS adaptado de [34].

É um sistema de duas fases, sendo que suas propriedades são particularmente dependentes da quantidade de Butadieno comparado com Acrilonitrila-Estireno e o tamanho e distribuição de esferas do Butadieno na matriz de Acrinonitrila-Estireno, exibindo excelente tenacidade e boa estabilidade dimensional. Esta estrutura permite uma explicação a respeito do porque este copolímero pode ser um substrato aderente a revestimentos quando condicionados quimicamente [35].

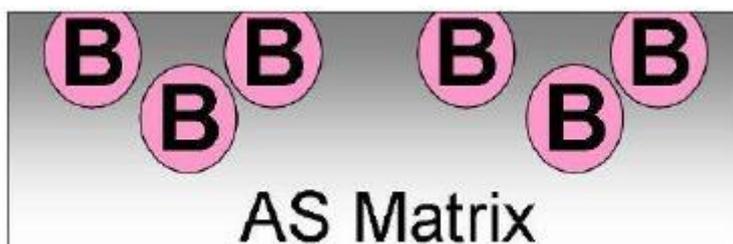


Figura 16: Distribuição dos nódulos de Butadieno na matriz Acrinonitrila-Estireno adaptado de [35].

Por ser copolímero de 2 fases, esses polímeros, quando imersos em produtos químicos, sofre oxidação em duas proporções. A matriz Acrilonitrila-Estireno oxida mais lentamente do que as partículas de Butadieno. Como consequência, o ataque químico cria rugosidade na superfície, dissolvendo os nódulos de Butadieno. No caso do tolueno, que é um solvente, ele ataca a superfície do ABS, inchando e amolecendo-a e assim proporcionando uma superfície mais rugosa e consequentemente aumentando a adesão por ancoragem mecânica do revestimento [35], [36].

A funcionalidade dos monômeros nas propriedades do ABS pode ser representada por um triângulo de propriedades, conforme Figura 17, e pode ser variada para se obter diferentes graus de flexibilidade, resistência ao calor e rigidez [37].



Figura 17: Triângulo de Propriedades do ABS adaptado de [37]

Geralmente as concentrações dos monômeros do ABS na proporção de 22% de acrilonitrila, 15% de butadieno e 63% de estireno são usadas na fabricação de peças de ABS [38].

O ABS é um material que possui elevada rigidez com uma alta resistência à abrasão. Pode ter um aspecto sedoso e de alto brilho. Trata-se de um terpolímero amorfo de alta dureza superficial, resistência química mesmo a baixas temperaturas e ao calor [39].

Segundo Guedes e Filkauskas (1986) são materiais estáveis quando em contato com álcalis, ácidos fracos, benzinas, óleos e graxas e instável aos ácidos concentrados, cetonas, éteres e ésteres [37].

O ABS é principalmente usado em peças estruturais e de aparência estética em aparelhos e utensílios de pequeno porte. Seu uso é muito difundido, pois entre os termoplásticos é o que menos apresenta marcas de rechupe, podendo ser pintado e metalizado [36].

3.7 Resina Acrílica

São resinas obtidas da reação de polimerização de monômeros acrílicos como o metacrilato de metila e acrilato de butila, objeto da tese de doutorado de Otto Rhom, na Alemanha, em 1901, que foi o ponto de partida dos polímeros acrílicos e metacrílicos [11], [40].

Na figura 18 é apresentada a estrutura do metacrilato de metila (monômero) que é catalisado para formação do polimetacrilato de metila [41].

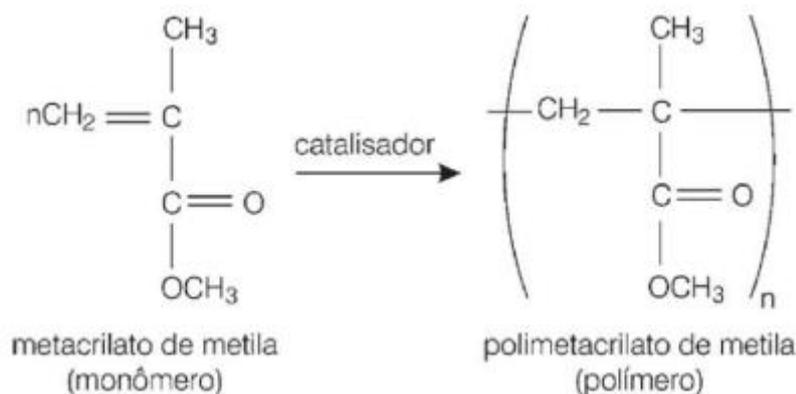


Figura 18: da Resina Acrílica adaptado de [41].

Trata-se de resinas versáteis, com elevada rigidez, elasticidade, resistência à decomposição ultravioleta bem como resistência a óleos e graxas [2].

3.8. Resina Epóxi

As resinas epóxi são obtidas pela reação entre a epiclorigidrina e o bisfenol A. O grupo epoxídico, ou simplesmente epóxi, é caracterizado pela fórmula química[42]:

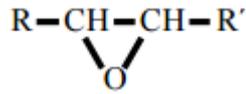


Figura 19: Estrutura do Grupo Epóxi adaptado de [42].

As resinas epóxi podem ser monocomponentes ou bicomponentes. As resinas bicomponentes possuem um agente de cura, que catalisa o sistema epóxi, criando um filme sólido devido ao processo de formação das ligações cruzadas [42].

Já as resinas monocomponentes, ésteres de epóxi, são sistemas formados pela reação da resina epóxi com ácidos graxos. Secam por oxidação, dando um revestimento superior aos sistemas alquídicos no que se refere à resistência à água, álcalis e à névoa salina[42].

As tintas epóxi possuem excelente resistência a ácidos, à abrasão, a álcalis, a solventes e a altas temperaturas. Porém têm baixa resistência às intempéries (radiação UV). Possuem alta dureza, flexibilidade e boa aderência ao concreto. São mais impermeáveis à água que esmalte sintético.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo será abordada a metodologia adotada para o desenvolvimento deste trabalho, assim como as análises responsáveis para averiguar o alcance dos objetivos almejados.

4.1 Materiais

Neste trabalho foi usado Anilina ($C_6H_5NH_2$) da marca Nuclear com 99% de pureza, ácido dodecilbenzeno sulfonato de Sódio ($C_{18}H_{29}NaO_3S$) -DBSA- da Kintran Chemical Industry Co. Limited e pureza de 96%, Tolueno ($C_6H_5CH_3$) da marca Synth com 99,5% de pureza, persulfato de amônia ($(NH_4)_2S_2O_8$) -PSA- com 98% de pureza, Resina Epóxi monocomponente da marca ARALDITE e nome comercial GZ-488-N-40-1, Resina Acrílica da marca Suvinil e Acrinonitrila-Butadieno-Estireno (ABS) processado na empresa Metalsinos.

4.2 Polimerização da Anilina por Emulsão

A Polimerização da PANi/DBSA foi realizada em uma etapa em que foi adicionado 0,06 mol de anilina em uma emulsão previamente preparada com 200 ml de água destilada, 0,1 mol de DBSA e 50 ml de tolueno, resfriados a $0^{\circ}C$. Após uma hora de agitação da mistura nestas condições, foi gotejado lentamente na solução, por um intervalo de uma hora, 0,04 mol do iniciador PSA solubilizado em 50 ml de água. Em seguida, a reação foi mantida por mais 5 horas como mostrado na figura 20. [22], [43]



Figura 20: Imagem do aparato usado na polimerização por Emulsão da Anilina. Foto do autor.

Por fim, 200 ml de tolueno foram adicionados à solução para finalizar o processo de polimerização. Essa mistura foi deixada em repouso, e após formar uma solução homogênea, ocorreu a separação em duas fases: água e solvente. A PANi obtida, dopada com DBSA, permaneceu solubilizada na fase tolueno e o DBSA e o PSA não reagidos ficaram na fase água, como é apresentado nas figuras 21 e 22.



Figura 21: Imagem do aparato mostrando o processo de solubilização da PANi/DBSA em tolueno e separação da fase aquosa.



Figura 22: Imagem do aparato mostrando a separação da PAni/DBSA –tolueno da água com o DBSA não reagido

A PAni/DBSA-tolueno é separada da água em um funil de separação e transferida para um frasco de Erlenmeyer de boca larga.

4.3 Preparação das Tintas

Foram preparadas tintas com diferentes proporções de PAni em resinas acrílica e epóxi.

Foram coletados 10 ml de PAni/DBSA em um vidro relógio e foi deixado sob ação atmosférica e temperatura ambiente para evaporação do solvente e análise da quantidade de PAni/DBSA. Em 10 ml de PAni/DBSA em solução com solvente foi constatado 1,2469g de PAni/DBSA.

As resinas Acrílica e Epóxi também ficaram expostas sob atmosfera e temperatura ambiente para evaporação do solvente em que foi obtido em ambas para 10 ml: 2,61g de resina acrílica e 5,80932g de resina epóxi.

Para ter uma solução de 9% PAni/DBSA em 10mL de resina acrílica, sabendo que a quantidade em massa em 10mL de resina acrílica é 2,61g sem o solvente da resina, sendo 2,61g equivalente a 91% da solução. Será necessário adicionar 0,258g de PAni/DBSA em 10 mL de resina acrílica para atingir uma proporção de 9% PAni/DBSA. Em 10ml da solução de PAni/DBSA com tolueno há 2,61g de PAni/DBSA pura, pela regra de 3 se verifica que em 2,070mL da solução tolueno e PAni/DBSA há 0,258g de

PAni/DBSA pura. Com isso foi adicionado 2,070mL de PAni/DBSA em solução com tolueno em 10mL de resina acrílica para alcançar a proporção aproximada de 9% PAni/DBSA em resina acrílica. O cálculo se repetiu para as outras composições e também para as composições da resina epóxi.

Tomando por base esses dados, foram produzidas tintas carregadas com PAni/DBSA em solução com solvente tolueno para ambas as resinas. Nas tabelas 1 e 2 são mostradas as composições das diferentes tintas de ambas as resinas que farão parte do estudo e análise das propriedades necessárias.

Tabela 1: Composição da Tinta com resina Acrílica

PAni/DBSA (%)	Massa PAni/DBSA (g)	PAni/DBSA/Tolueno (mL)	Resina Acrílica (mL)
9	0,258	2,07	10
17	0,534	4,2871	10
30	1,118	8,9705	10
40	1,74	13,954	10
50	2,61g	20,937	10

Tabela 2: Composição da Tinta com Resina Epóxi

PAni/DBSA (%)	Massa PAni/DBSA (g)	PAni/DBSA/Solvente (mL)	Resina Epóxi (mL)
9	0,574	4,6077	10
19	1,632	10,9282	10
30	2,486	19,9665	10
40	3,872	31,06	10

As misturas foram realizadas com a PAni/DBSA em solução com solvente tolueno. Isso porque a PAni/DBSA obtida no processo, diluída em tolueno, é mais fácil de homogeneizar na mistura com a resina, por possuir uma viscosidade menor. Como a resina acrílica apresenta uma viscosidade de 500 mPas e epóxi 900 mPas a 25°C, isso significa que na medida em que se vai aumentando a quantidade de PAni/DBSA, diluída em solvente, nas misturas, as viscosidades das tintas produzidas na tabela 1 e 2 serão reduzidas, devido ao adicional de solvente tolueno.

Na Tabela 2 não foi possível produzir uma tinta com 50% PANi/DBSA devido ao fato de uma pequena quantidade de água presente na PANi/DBSA em solução com solvente realizar a cura da resina epóxi antes da homogeneização da mistura.

4.4 Pintura por imersão

Diferentes corpos de prova de ABS foram pintadas por imersão nas tintas produzidas. A imersão foi de 1 minuto para evitar que o solvente, tolueno, presente na PANi/DBSA, ataque o ABS demasiadamente, promovendo a dissolução do polímero e consequentemente redução de suas propriedades mecânicas. Um baixo ataque do tolueno é desejado, pois gera rugosidade na amostra, aumentando a adesão por ancoragem. Na figura 23 são mostradas algumas amostras de ABS pintadas com as tintas desenvolvidas conforme a tabela 1 e 2. [36].



Figura 23: Corpos de Prova do ABS Obtidas por imersão nas tintas condutoras

Esses corpos de prova foram submetidos a vários ensaios para verificar a dispersão do revestimento com PANi/DBSA ao longo do substrato, condutividade superficial do substrato, influência dos efeitos da degradação e análise das propriedades mecânicas dos revestimentos. Os processos serão explanados nos itens seguintes.

4.5 Caracterização dos Revestimentos

A caracterização dos filmes aderidos nos substratos obtidos por imersão nas tintas desenvolvidas, conforme tabela 1 e 2, foi realizada por: rugosímetro para medição da rugosidade do filme; Microscopia Eletrônica de Varredura e

Espectroscopia Dispersiva de Raios-X para análise qualitativa e semi-quantitativa da distribuição das fibras de PAni/DBSA; microscopia óptica para avaliar a espessura do filme sobre o substrato.

4.5.1 Medição da Rugosidade

Foi realizada a medição de rugosidade em um rugosímetro de medição digital modelo RP-200 da marca Instrutherm em 5 amostras obtidas por imersão nas tintas produzidas conforme tabelas 1 e 2. Levando em conta esses dados, foi plotado um gráfico do teor de PAni/DBSA nas diferentes resinas em função da rugosidade medida em micrômetros.

Para medir a rugosidade de uma superfície, o captador é colocado na superfície da peça e traçado em proporção constante. O captador obtém a rugosidade da superfície pela agulha. A agulha que está em contato com a superfície é movimentada em linha reta paralela à superfície. Deste modo são medidos os picos máximos e mínimos de profundidade em função de uma linha mediana referente à altura da agulha na posição inicial. A rugosidade causa um deslocamento do captador que resulta em mudanças no valor indutivo das bobinas, gerando um sinal analógico proporcional à rugosidade da superfície na saída do retificador, em μm . Este sinal entra no sistema coletor de dados após a amplificação e conversão de nível. Então os dados coletados são processados com filtragem digital e é realizado o cálculo de parâmetros pelo chip DSP e o resultado da medição pode ser lido no Display LCD em micrômetros. Na figura 24 apresentamos a visão frontal do equipamento, identificando algumas partes [43].

Outro interesse dessa análise é avaliar se a rugosidade influencia nas características de condutividade das amostras, resistência mecânica e degradação.

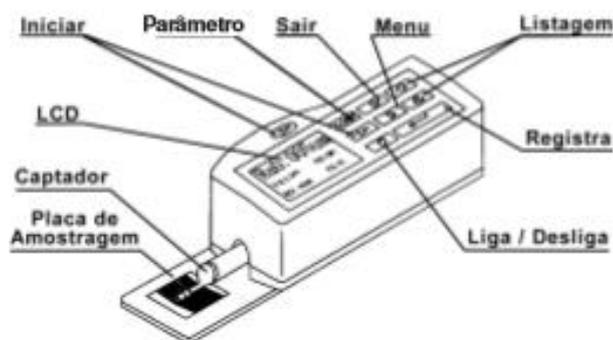


Figura 24: Visão Frontal do Equipamento RP-200 [43].

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura/ Espectroscopia Dispersiva de Raios-X - MEV/EDS

Os MEV/EDS são técnicas que podem ser conjugadas e permitem obter imagens tridimensionais da amostra, assim como mapas da composição e noções da distribuição das partículas e rugosidade na superfície [44].

O MEV é uma das técnicas de análise instrumental mais usada para a observação das características microestruturais da superfície dos materiais sólidos. O EDS permite uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes na superfície dos materiais [44].

O princípio de funcionamento destas técnicas baseia-se na incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra. Da interação do feixe eletrônico com a amostra resulta a emissão de diversos tipos de radiação, entre os quais os elétrons secundários utilizados na formação da imagem da amostra. Os elétrons retro difundidos permitem a distinção, na amostra, de regiões de átomos leves e pesados [44].

Com estas técnicas foi possível analisar a distribuição das cargas, ou fibras de PANi/DBSA, ao longo da resina que reveste o corpo de prova ABS. Neste trabalho foram realizados MEV e EDS em um microscópio eletrônico ZEISS MEV EVO MA 10, no centro de microscopia e microanálise CMM da Universidade Federal do Rio Grande do Sul; nas amostras revestidas com as resinas epóxi e acrílica com cargas de PANi/DBSA, conforme as composições apresentadas nas tabelas 1 e 2.

A análise é para avaliar a distribuição da PANi/DBSA ao longo da resina e sua homogeneidade; o aumento da quantidade das fibras de PANi no revestimento, na medida em que se aumenta a concentração de PANi/DBSA nas resinas; mapeamento da distribuição de PANi/DBSA no substrato; o efeito do solvente no ABS puro sem revestimento e também a influência das distribuições das fibras na condutividade das amostras.

As amostras foram metalizadas em ouro com o metalizador (Bal-Tec, Mult Coating System Med020) e as análises foram feitas com um aumento de 5,00k e 500X, 15.00 KV de aceleração, e um WD de 9,5mm.

4.5.3 Microscopia Óptica

A medição da espessura das amostras foi realizada em um microscópio ótico Axio LAB. A1 da marca ZEISS e resolução 10x/0,25 com um aumento de 200x. As placas de ABS pintadas com as resinas acrílica e epóxi com as composições apresentadas nas tabelas 1 e 2 foram mergulhadas em nitrogênio líquido e então foram fraturadas. Analisando o ponto em que ocorreu a fratura, foi possível medir o tamanho médio da espessura de cada revestimento em cada composição.

Foram analisadas 5 amostras revestidas para cada tinta com composição da tabela 1 e 2 e medidas as espessuras médias dos filmes sobre os substratos.

O interesse dessa análise é avaliar se a redução da espessura afeta outras características como a condutividade, resistência mecânica e resistência à degradação UV.

4.5.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

As tintas das tabelas 1 e 2 foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), avaliando se as misturas promoveram novas ligações químicas não previstas na cura das respectivas tintas base.

Esta técnica tem por base as vibrações dos átomos em uma molécula, detectando a radiação que é absorvida pelas ligações químicas moleculares utilizando diferentes modos de vibrações [45].

O FTIR consiste em um conjunto de picos de absorção que irão depender das ligações dos átomos que constituem o material, por isso é muito raro compostos diferentes produzirem exatamente o mesmo espectro de IV. A técnica FTIR pode ser utilizada na caracterização de polímeros, pois o espectro fornece informações sobre a sua composição química, sendo cada espectro característico de cada polímero [45].

Foi realizado ensaio de infravermelho para analisar e avaliar se a anilina realmente polimerizou no processo de emulsão em sua fase sal de esmeraldina, considerando picos característicos, que podem indicar o estado de oxidação, além de outras características, como condutividade [46].

Também foram realizados testes na resina epóxi, resina acrílica e a mistura de PANi/DBSA com as respectivas resinas nas proporções de 10% de PANi/DBSA diluída em solvente. Destarte, será possível averiguar a existência de novas ligações químicas entre as misturas de PANi/DBSA e resinas.

Foi utilizado um espectrômetro FTIR Nexus Tm modelo Thermo Nicolet para caracterização das formulações parciais elaboradas e avaliar a possível interação dos polímeros condutores.

4.6 Análise das Propriedades Mecânicas dos Filmes

Foi realizada avaliação da resistência ao Impacto e quantificação da adesão do filme sobre o substrato.

4.6.1 Impacto

Os testes de impacto foram baseados na norma ASTM D2794 - 93: medição padrão da resistência de filmes orgânicos para os efeitos de rápida deformação (impacto). Os revestimentos obtidos por imersão conforme tintas da tabela 1 e 2 foram testadas em um aparelho penetrador EQX-02.

O penetrador foi colocado sobre a superfície da amostra com a influência somente da massa do penetrador. A amostra foi removida e verificado se a tensão produzida pelo penetrador havia causado algum dano na estrutura do revestimento. Logo após, a altura do penetrador foi aumentada em 25 mm, o aparato caiu em queda

livre e foi analisado novamente se havia causado dano no filme. O teste seguiu com mais um aumento em 25 mm na altura do aparato até causar dano. Após o dano são feitos mais 5 testes de impacto na altura em que ocorreu o dano e na altura inferior e superior ao dano. As rachaduras foram avaliadas para constatar a resistência dos filmes e se a ruptura foi coesiva [47].

4.6.2 Adesão

Nas amostras obtidas por imersão nas tintas das tabelas 1 e 2 foram realizadas as medidas de aderência, de acordo com a norma ASTM D4541-09, pelo procedimento de ensaio de aderência por tração com uso de medidor portátil.

Às áreas a ensaiar nos revestimentos foram coladas *dollies* com base de 10 mm de diâmetro. As *dollies* foram tracionadas utilizando-se um medidor de aderência portátil DeFelsko PosiTTest AT-A a uma taxa de 0,2 MPa/s.

Como resultado desta medida tem-se a carga aplicada até a ruptura da peça (no adesivo, na interface revestimento superfície ou na desagregação do revestimento), portanto este ensaio fornece um dado quantitativo referente à força de aderência da tinta ao substrato ou sua coesão ou a coesão do substrato, conforme o caso.

4.7 Medições da Condutividade elétrica e influência da degradação

Foram realizados ensaios de condutividade nos corpos de prova de ABS revestidos com as tintas desenvolvidas, logo após, os corpos de prova passaram por um ensaio de degradação acelerado: avaliando as alterações que o processo de degradação causa na condutividade dos filmes.

4.7.1 Medição da Condutividade elétrica em 4 pontas

A técnica de ensaio em quatro pontas, introduzida por Valdés, provou ser uma abordagem atraente para a avaliação da condutividade de semicondutores. O mínimo de preparação da amostra é necessário e o método é adequado para medições sobre camadas de filme difusos, espessos, finos e uma extensa variedade de tamanhos [48].

Mais recentemente, Buehler, Shockley e Pearson demonstraram que uma técnica de medição de quatro pontas pode ser usada de forma semelhante para obter medidas de resistividade, condutividade e Efeito Hall sobre espécimes uniformemente finas, semicondutoras e homogêneas. [49]

A medição da condutividade baseou-se no artigo de M. A. GREEN e M. W. GUNN, assim como os seus fatores de correção para o cálculo das condutividades dos filmes nos substratos isolantes do ABS. [50]

Assim, um par de pontas para medições de tensão e corrente e um par de pontas de transporte de corrente colocadas sobre uma superfície fina de uma espécime é o suficiente para medir a resistividade, e conseqüentemente a condutividade de um material utilizando a equação 2. [50]:

$$V = \left(\rho \cdot I \cdot \frac{\ln 2}{w} \cdot \frac{1}{\pi} \right) \cdot C_{po} \quad \text{Equação 2}$$

Em que V é o potencial medido, ρ é a resistividade, I é a corrente medida, w é a espessura do filme e C_{po} é o fator de correção que vai depender da espessura e largura dos corpos de prova analisados.

A técnica se baseia na figura 25 em que uma corrente é aplicada em duas pontas, sobre o substrato, e as medições são realizadas nas outras pontas tanto da corrente (I) quanto do potencial (V).

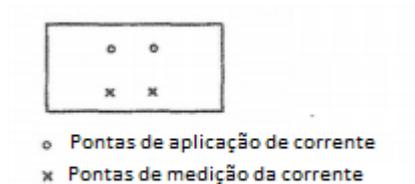


Figura 25: Técnica de 4 Pontas [50].

Desse modo, considerando as medições realizadas em 5 amostras de ABS previamente imersas em cada tinta produzida, conforme tabelas 1 e 2, foi possível definir a condutividade média do revestimento para diferentes composições de PAni/DBSA nas diferentes resinas. Sendo a condutividade o inverso da resistividade, usando a equação 2, passa a ser possível o cálculo da condutividade e desenvolver gráficos para diferentes teores de PAni/DBSA. Também foi possível verificar o limiar

percolativo e o expoente "t", que corresponde ao número de contatos médios entre as partículas condutoras no limiar de percolação elétrico.

4.8.2 Câmara de Fluorescência Ultravioleta UV

Esta técnica aborda os princípios básicos e procedimentos operacionais para a utilização de um ensaio acelerado em uma câmara com umidade e luz ultravioleta (UV). A técnica simula os efeitos da intempérie que ocorrem quando os materiais são expostos à luz solar e umidade, chuva ou orvalho. Esta prática é limitada aos procedimentos para a obtenção de medição e controle das condições de exposição. As amostras ficaram expostas durante 1000 horas ao ensaio, de acordo com a norma ASTM G154-12a, com uma lâmpada UVA-340 e uma fonte de radiação de 0.89 W/m²/nm e comprimento de onda de 340 nm, em um ciclo de 8 horas de UV a 60°C e 4 horas de condensação a 50°C. [51], [52]

Após a primeira análise da condutividade nas amostras, as mesmas foram levadas ao ensaio acelerado de degradação em câmara úmida com a ação de raios ultravioletas. O ensaio foi paralisado para retirada das amostras e análise dos efeitos da degradação na condutividade no final das primeiras 250 horas, 500 horas e 1000 horas; isso significa que a condutividade foi analisada no decorrer do ensaio acelerado em todas as amostras para as composições de PAni/DBSA em diferentes resinas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão abordados e discutidos todos os resultados alcançados com base nas caracterizações, medições e análises propostas no capítulo anterior, para a PAni/DBSA polimerizada por um processo de emulsão e misturada com duas diferentes resinas e em diferentes proporções, conforme apresentado nas tabelas 1 e 2.

5.1 Análise do Substrato de ABS sem Revestimento

Na figura 26 são vistas as imagens das amostras de ABS condicionadas e não condicionadas por tolueno.

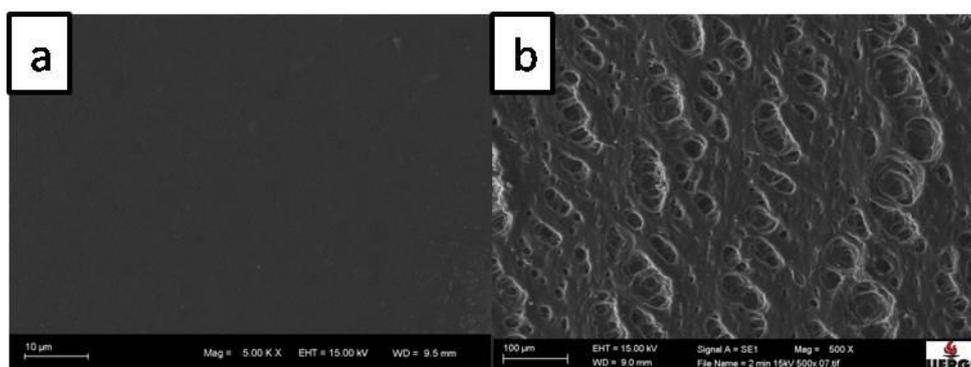


Figura 26: a) ABS sem ataque de tolueno; b) ABS condicionada por tolueno em um intervalo de tempo de 1 minuto.

Constata-se que em (a), a amostra sem tratamento não apresenta rugosidade, já em (b), a amostra condicionada em tolueno por um minuto, a rugosidade é maior, apresentando microporos ocasionados pelo ataque do tolueno na matriz ABS, como discutido no tópico 3.6.

Este resultado indica um aumento da rugosidade da amostra devido ao ataque do solvente tolueno. Assim, as tintas formuladas que possuem tolueno como solvente, podem oferecer uma melhor ancoragem ao substrato polimérico do ABS, e isso resulta em uma maior adesão. O ABS também é um plástico de engenharia com excelentes propriedades mecânicas, podendo ser utilizado em diversas atividades econômicas. Por esse motivo foi escolhido o ABS para as análises. Esses resultados serão avaliados nas medições da adesão dos filmes sobre os substratos, mais adiante.

5.2 Caracterização da PAni/DBSA por FTIR

A técnica FTIR é uma análise importante para a detecção do estado de oxidação da PAni. Na figura 27 é apresentado o FTIR da PAni/DBSA sintetizada quimicamente por emulsão.

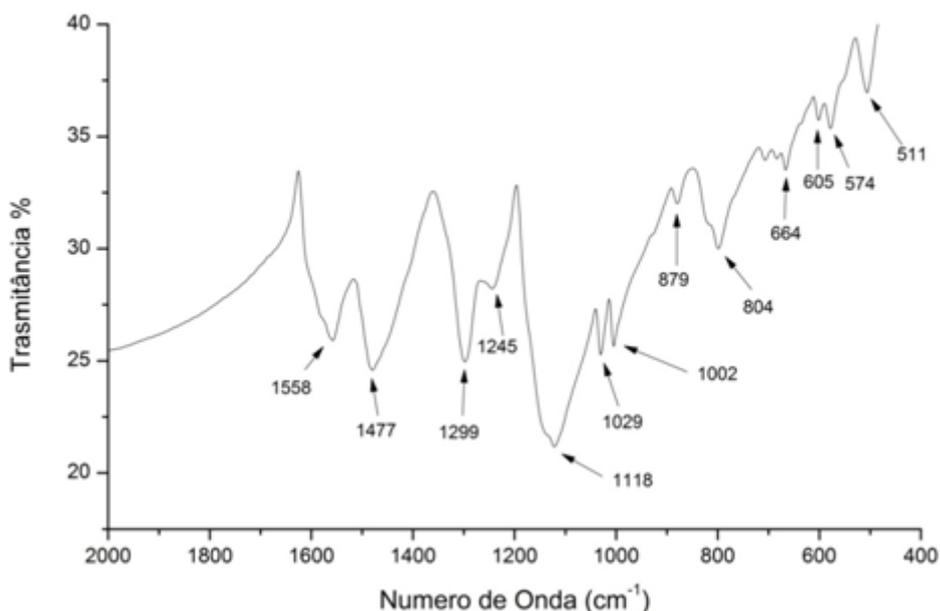


Figura 27: FTIR da PAni/DBSA.

O nível de oxidação pode ser qualitativamente estimado pela razão das intensidades das bandas de absorção, em torno de 1558 cm^{-1} (estiramento do anel quinóide) e em torno de 1477 cm^{-1} (estiramento do anel benzenóide). Quando estes dois picos apresentam uma razão aproximadamente igual a 1 se tem o correspondente da forma esmeraldina, em que a PAni é 50% oxidada e 50% reduzida. Quanto maior for a oxidação, maior vai ser a quantidade de grupos quinóides e de forma análoga, quanto maior a quantidade de grupos benzenóides, maior o grau de redução [53], [54]. A razão apresentada pela PAni/DBSA sintetizada neste trabalho foi de 1,054, ou seja, levemente maior concentração de grupos quinóides e próxima da forma sal de esmeraldina ideal, 50% oxidada com razão igual a 1.

O pico de 1299 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C-N e à deformação angular C-C. A banda de 1245 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-N e ao estiramento C-C. [50] O pico

em torno de 1.118 cm^{-1} pode estar associado com alta condutividade elétrica e um alto grau de deslocalização dos elétrons, uma vez que é atribuído a um plano que dobra a vibração da ligação C-H, que é formada durante a protonação [54]. O pico presente no número de onda de 1.040 cm^{-1} é atribuído a S=O, que é o enxofre característico da protonação produzida pelo DBSA [43].

Da interpretação do espectro FTIR da PANi demonstra-se que, como o desejado, houve a polimerização da anilina na forma sal de esmeraldina e a incorporação do DBSA em sua estrutura, devido à presença do enxofre, caracterizado pela banda de 1040 cm^{-1} .

5.3 Análises da Resina Acrílica com PANi/DBSA

Foram realizadas diversas análises para caracterização das tintas e dos filmes produzidos, assim como medições das propriedades mecânicas e análise da condutividade e como estas são afetadas pelos ensaios de degradação acelerado.

5.3.1 Análise da Estrutura Química da Resina Acrílica

Na figura 28 é apresentado o FTIR da resina acrílica utilizada nas misturas com a PANi/DBSA para composição das tintas formuladas.

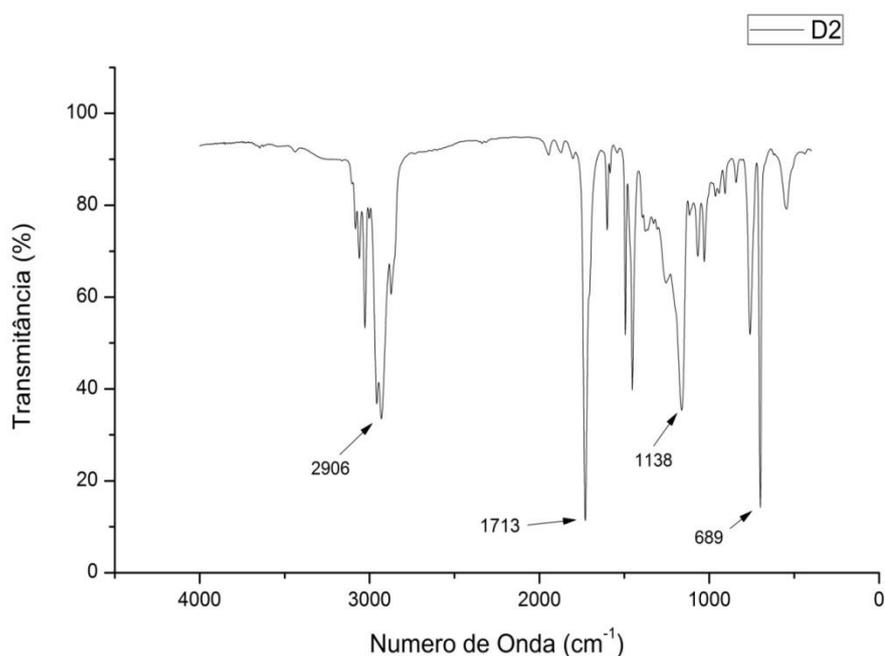


Figura 28: FTIR da Resina Acrílica.

O espectro é típico de uma resina acrílica, como esperado, já que o pico 2906 cm^{-1} corresponde ao estiramento das ligações C-H da estrutura do polimetacrilato. A banda de 1713 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C=O característica dos polimetacrilatos de metila cuja estrutura foi apresentada na figura 17. Já o pico presente no número de onda de 1138 cm^{-1} corresponde à absorção das ligações C-O. Os picos abaixo de 1000 cm^{-1} podem estar relacionados às variações das vibrações das ligações C-O. [55]

5.3.1.2 Análise da Estrutura Química da Resina Acrílica misturada com 10% de PAni/DBSA

Análises de FTIR foram utilizadas para investigar uma possível existência de ligações químicas entre as misturas de Resina Acrílica e PAni/DBSA para mistura de 10% de PAni/DBSA. Na figura 29 são mostrados os espectros em escalas diferentes: entre 3500 a 0 cm^{-1} e 2000 a 500 cm^{-1} . Os espectros são da Resina Acrílica, PAni/DBSA e PAni/DBSA misturada a resina Acrílica.

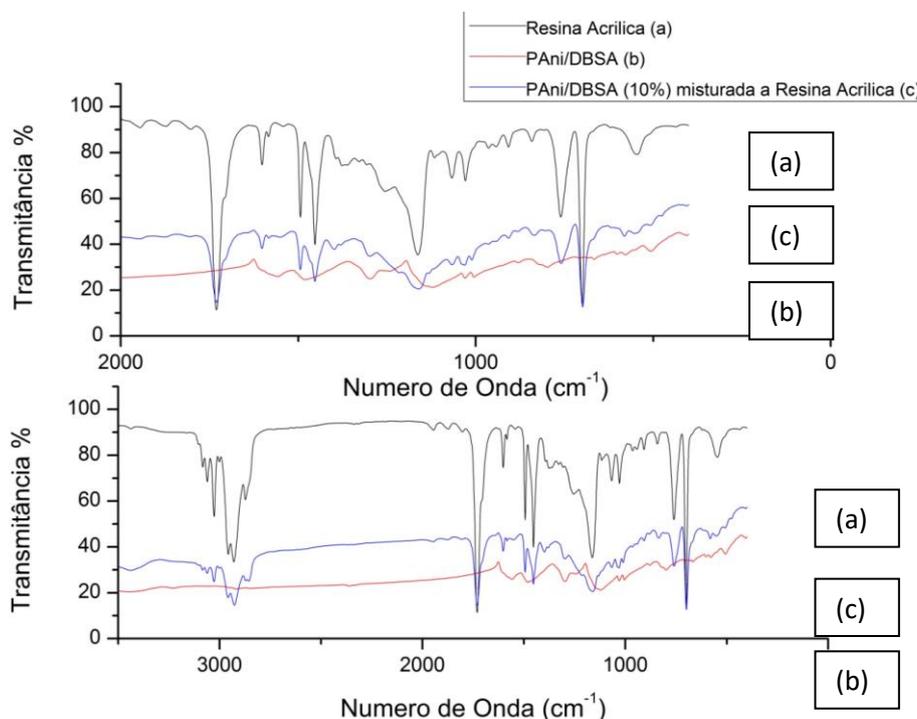


Figura 29: Espectroscopia de Infravermelho: a) Resina Acrílica; b) PAni/DBSA; c) Mistura de PAni/DBSA e Resina Acrílica

As zonas das principais bandas encontram-se entre 700 a 1700 cm^{-1} . O espectro obtido para PAni/DBSA misturada com a resina Acrílica apresentou um resultado muito próximo ao espectro da resina virgem. Não foi possível verificar o surgimento de novas bandas no espectro, o que indicaria uma possível ocorrência de reações químicas entre os dois componentes, sendo que há uma sobreposição de diversas bandas da resina Acrílica e da PAni/DBSA. Isso dificultou a análise e uma conclusão mais precisa da ocorrência de ligação química entre o a PAni/DBSA e a resina, mas aparentemente não se observa a existência de ligação química entre os dois produtos.

5.3.2 Análise da Rugosidade dos Revestimentos

Foi medida em um rugosímetro modelo RP-200 a rugosidade dos revestimentos obtidos pela mistura da resina acrílica com PAni/DBSA.

A medição é realizada em função da variação, em μm , dos picos no relevo do substrato. Por isso, quanto maior a variação desses picos, maior é a rugosidade.

Analisando os dados apresentados na figura 30, é possível realizar a análise da rugosidade em função da proporção de PAni/DBSA na resina acrílica.

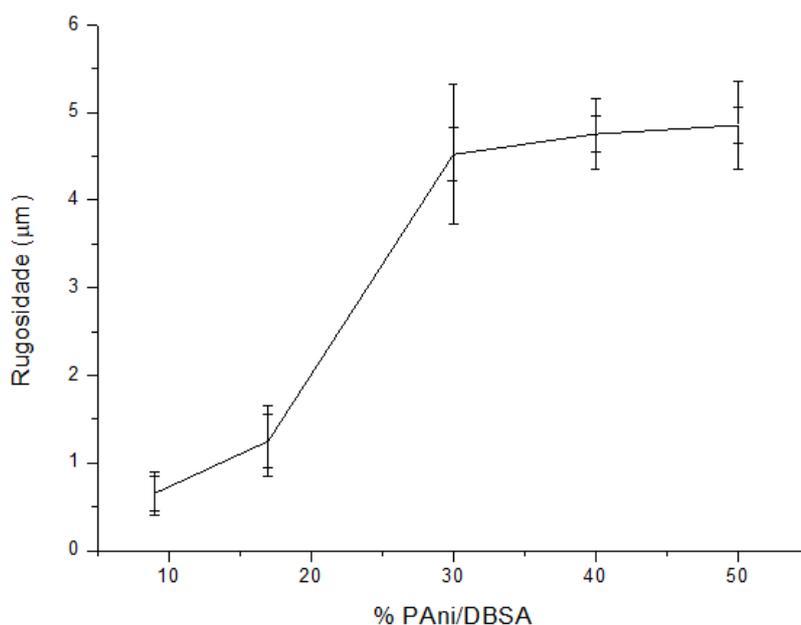


Figura 30: Análise da rugosidade em função do percentual de PAni/DBSA na resina acrílica.

Há um aumento na rugosidade em função da quantidade de PANi/DBSA adicionada na resina. Este é um resultado esperado, já que aumentaram as quantidades de fibras do aditivo condutor ao longo do substrato, como será demonstrado nas imagens de MEV.

O aumento torna-se mais expressivo a partir da proporção de 20% e estabiliza após os 30%. Isso pode ser devido as fibras estarem externas em relação a solução PANi/DBSA e resina acrílica, a partir de 30% há sobreposições das fibras, por isso a estabilização da rugosidade, esses resultados serão confirmados na avaliação morfológica da MEV.

5.3.3 Morfologia dos Revestimentos

Na figura 31 são mostradas as imagens (a), (b), (c) e (d) e (e) do MEV para a superfície das amostras obtidas por imersão na resina acrílica misturada com PANi/DBSA em solvente tolueno. A imagem (f) corresponde à tinta com proporção de PANi/DBSA de 50% na mistura.

O processo de emulsão resultou na produção de um polímero condutor fibrilar, conforme se pode ver nas imagens da figura 31 (f). A morfologia superficial da PANi pode apresentar duas estruturas dependendo do dopante utilizado: granular e fibrilar. As fibrilares apresentam maior resistência mecânica que as granulares [16]. A morfologia fibrilar também pode se responsável por formar canais condutores que são geradores de alta condutividade. No processo de emulsão em uma etapa com o ácido protônico funcionalizado a PANi/DBSA polimeriza em uma morfologia fibrilar. [56]

Na figura 31 (a), com 9% PANi/DBSA, observa-se poucos resquícios de fibras de PANi no substrato, assim como uma pequena quantidade de poros, muito próximo da morfologia apresentada na imagem (a) da figura 26. Isso se deve à pequena quantidade de PANi/DBSA adicionada na mistura com a resina.

Na figura 31 (b) observa-se a morfologia do substrato que foi imerso na tinta acrílica com 17% PANi/DBSA, apontando um aumento da estrutura fibrosa da

PAni/DBSA. Esse aumento se deve principalmente à maior quantidade de PAni/DBSA na mistura com a resina.

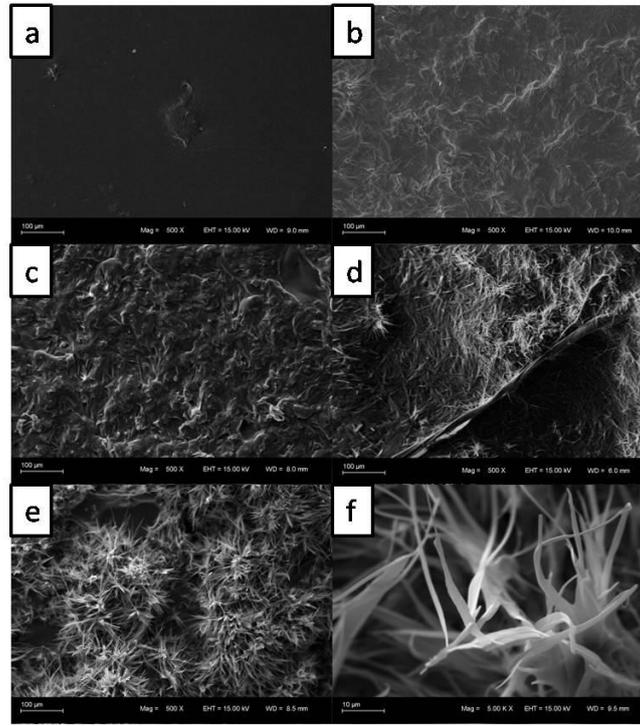


Figura 31: Resina Acrílica com diferentes proporções de PAni/DBSA; ABS imerso em tinta base acrílica com: a) 9% PAni/DBSA; b) 17% PAni/DBSA; c) 30% PAni/DBSA; d) 40% PAni/DBSA; e) 50% PAni/DBSA; f) Imagem com magnitude aumentada 1000 vezes 50% PAni/DBSA.

Na figura 31 (c), (d) e (e) observa-se respectivamente as amostras obtidas por imersão nas tintas acrílicas com 30, 40 e 50% da composição com PAni/DBSA em solvente tolueno. Pode se analisar também um aumento da quantidades de fibras no substrato. Este resultado esta coerente com ensaio apresentado pelo rugosímetro em que a rugosidade aumenta a partir das composições com 17% PAni/DBSA, pois as fibras começam a ficar externas e não somente em solução com a resina. Na figura 31 fica nítido que as imagens (c), (d), e (e) apresentam uma sobreposição das fibras, que consequentemente pode proporciona maior número de contatos entre as partículas e maior condutividade.

Na figura 31 (f), com um aumento de 1000 vezes na magnitude para análise da superfície do ABS imerso na tinta com proporção de 50% PAni/DBSA em solvente tolueno, se pode visualizar de forma clara as fibras de PAni/DBSA no substrato do ABS.

As imagens demonstram que quando a adição da PANi dissolvida em tolueno na resina acrílica, a PANi/DBSA deixa de ser solúvel no meio com a resina, formando mais fibras externas, principalmente proporções maiores que 17% de PANi/DBSA, há um aumento de rugosidade, e essa se estabiliza após as composições de 30% onde ocorre a sobreposição das fibras umas em relação as outras.

5.3.3.1 - Morfologia dos Revestimentos para Análise da distribuição das fibras sobre o substrato

Pelo EDS é possível a análise semiquantitativa do elemento enxofre presente no DBSA, agente dopante, na estrutura da PANi.

Na figura 32 é apresentada a massa percentual semiquantitativa de enxofre em relação à quantidade de PANi/DBSA na resina acrílica.

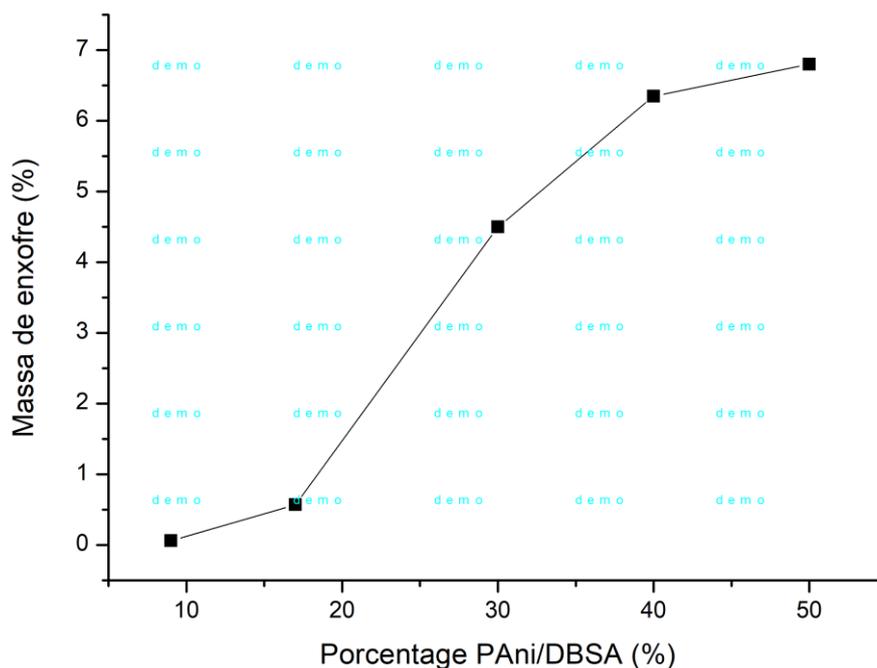


Figura 32: Percentual de PANi/DBSA x percentual de massa de enxofre.

Na figura 32 se constata um aumento do percentual da massa de enxofre à medida que se aumenta a quantidade de PANi/DBSA na resina. Este é um resultado

esperado, já que o DBSA, que é o ácido protônico funcionalizado dopante, está presente na estrutura da PANi, como determinado na espectroscopia do FTIR (tópico 5.1), pela banda característica de 1040 cm^{-1} da ligação S=O. O elemento enxofre, que está presente na estrutura do DBSA, acaba aparecendo em maiores quantidades à medida que se adiciona o aditivo condutor.

Na figura 32 constata-se um aumento mais efetivo na quantidade de enxofre entre as PANi/DBSA de 20 a 40%. As disparidades encontradas no fato do aumento da quantidade PANi/DBSA na mistura não serem equivalentes com o aumento na quantidade de enxofre, se deve por se tratar de análises semiquantitativas, ou seja, apenas uma área micrométrica do substrato é analisada. Com as composições de 40% PANi/DBSA há a sobreposição das fibras, resultando em uma dificuldade maior para análise da massa percentual de enxofre. Também, em 20% a maior parte da PANi/DBSA fica solubilizada no filme e quando se aumenta a proporcionalidade, a PANi para de ficar solúvel, forma outra “fase” que acaba ficando mais rica na superfície, ocorrendo uma migração da PANi/DBSA para a superfície.

Porém esse resultado é mais uma comprovação da presença de PANi/DBSA na superfície dos filmes obtidos das tintas formuladas conforme a tabela 1.

O mapeamento de enxofre por EDS ao longo da superfície do substrato fornece um indicativo interessante da quantidade de PANi ao longo do substrato polimérico e da homogeneidade da sua distribuição. Quanto mais homogênea a distribuição de PANi/DBSA, maior a possibilidade de uma superfície condutora.

Na figura 33 apresentamos os resultados do mapeamento do enxofre das tintas formuladas com a resina acrílica.

Os pontos brancos indicam a presença de enxofre. A figura 33 "a" e "b" representam as tintas com 9 e 17% PANi/DBSA. Há menor dispersão dos pontos brancos em relação as demais imagens. Já na imagem "c" da figura 33 há um aumento da dispersão em relação a figura 30 b, com alguns locais com menores concentrações de pontos brancos.

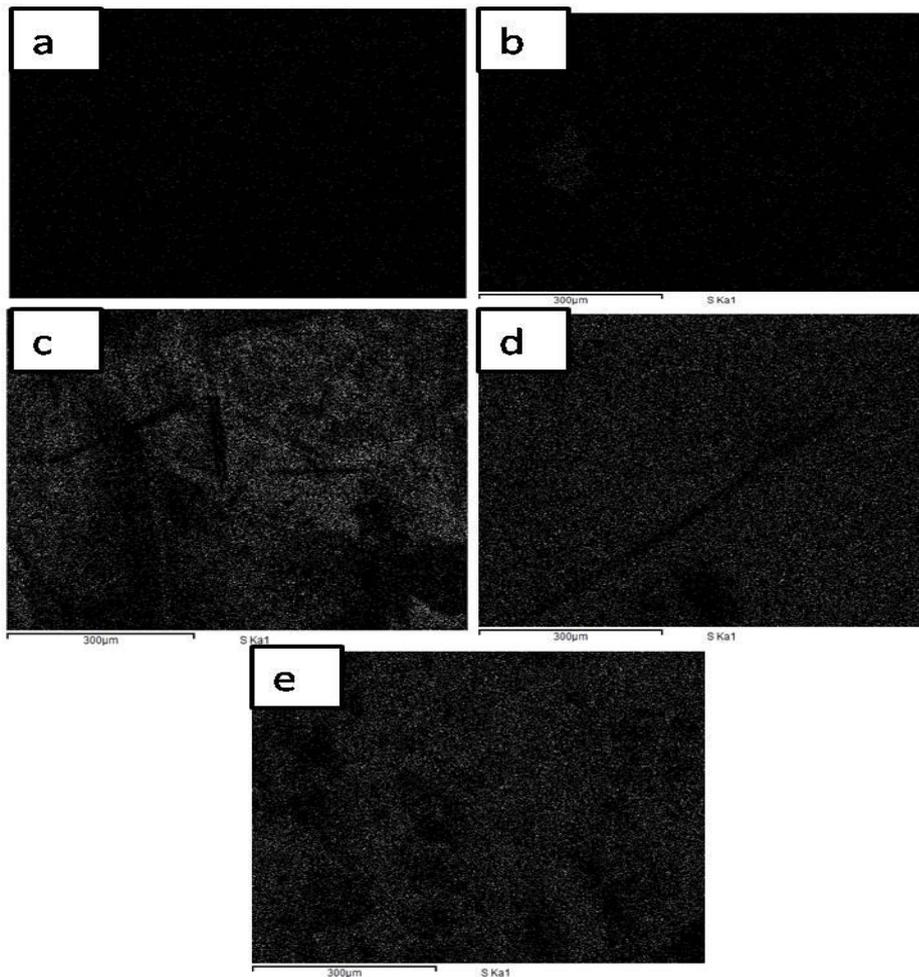


Figura 33: Mapeamento do enxofre no substrato do ABS imerso nas tintas com resina acrílica; a) 9% PANi/DBSA b) 17% PANi/DBSA. c) 30% PANi/DBSA. d) 40% PANi/DBSA.

As imagens "d" e "e" da figura 33 possuem uma maior dispersão dos pontos brancos com poucos locais sem a presença de PANi/DBSA. Esse resultado é um indicativo de que, com uma maior distribuição de PANi/DBSA ao longo do substrato, as tintas com maiores concentrações tendem a ser mais condutoras; o que será tratado na análise de condutividade em 4 pontas, já que haverá um maior número de contatos entre as estruturas das fibras de PANi/DBSA na superfície do substrato.

5.3.4 Espessura dos Revestimentos

As espessuras dos revestimentos na superfície do substrato de ABS foram medidas por um microscópio óptico. Na figura 34 é apresentada a média das

espessuras em função do percentual de PAni/DBSA na composição das tintas com resina acrílica.

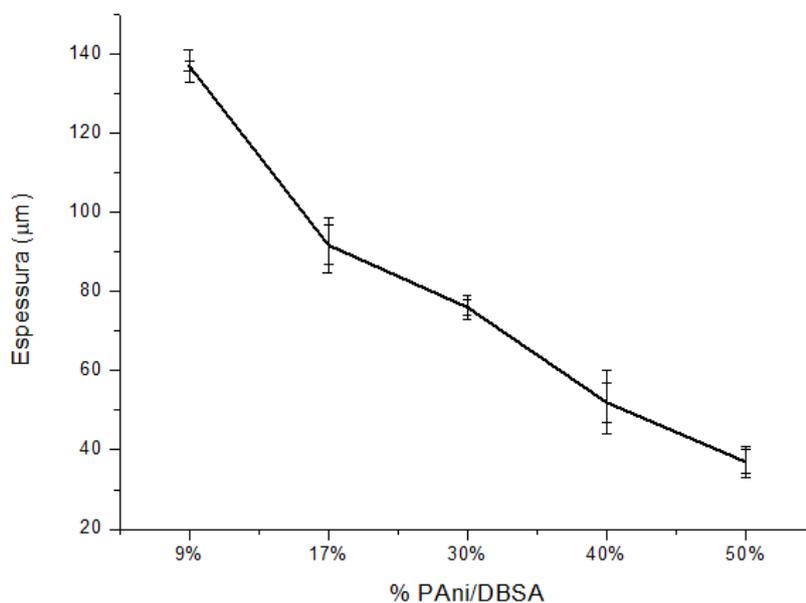


Figura 34: Espessura do revestimento na superfície do substrato em função do percentual de PAni/DBSA na resina.

Há uma redução constante da espessura do revestimento sobre o substrato polimérico na medida em que se aumenta o percentual de PAni/DBSA nas resinas acrílicas. Isso ocorre devido à redução da viscosidade em função do aumento da quantidade do solvente tolueno nas tintas formuladas, como mencionado no tópico 4.3, lembrando que todos os substratos ficaram imersos nas tintas em intervalos iguais de 1 minuto.

Na figura 35 são apresentadas as imagens óticas dos substratos de ABS imersos em tintas acrílicas com diferentes proporções de PAni/DBSA.

Nas imagens mostradas na figura 35 não fica clara essa variação de espessura, até porque as diferenças entre a amostra de maior a de menor espessura é de aproximadamente $100\mu\text{m}$. As amostras não apresentaram uma uniformidade nos filmes, tendo alguns pontos, com o mesmo percentual de PAni/DBSA, uma espessura muito maior que os outros. Somente com a régua do digital do equipamento foi possível medir com maior exatidão a média das espessuras.

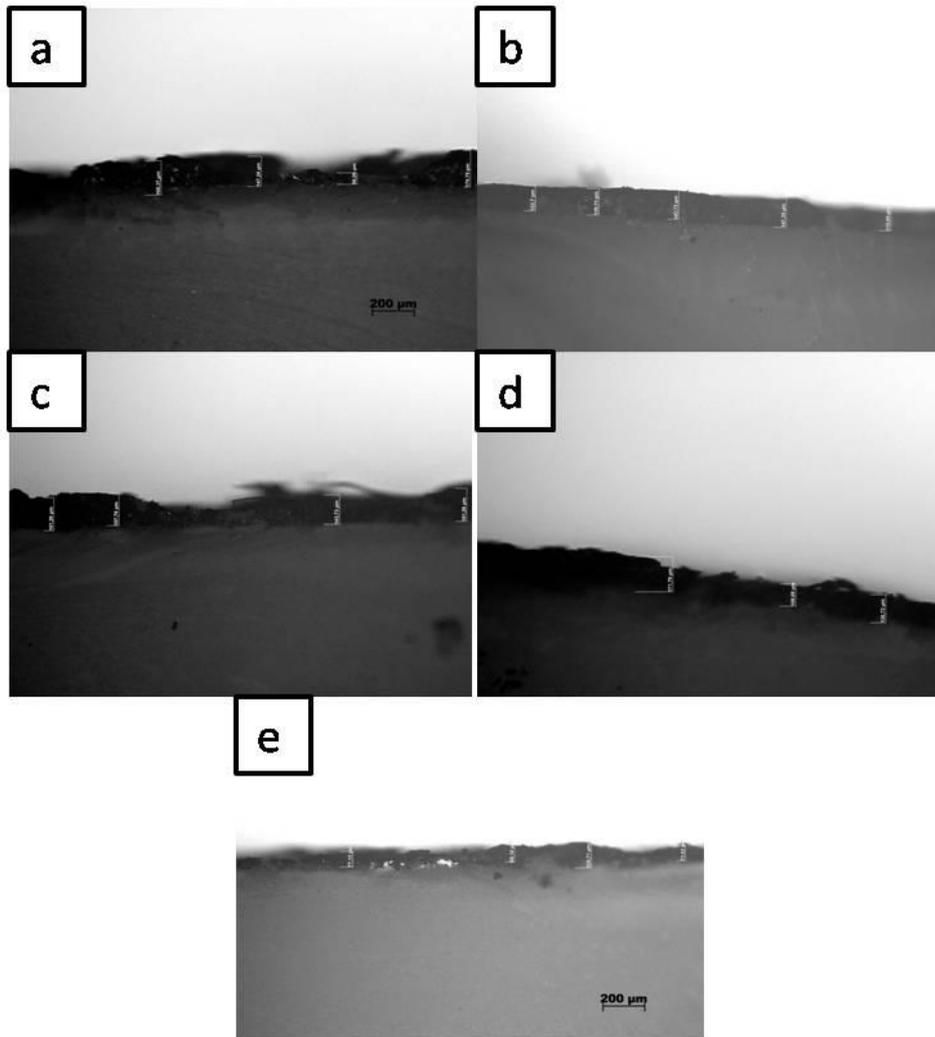


Figura 35: Imagens da microscopia ótica das tintas com resina acrílica com composição de PANi/DBSA; a) 9% PANi/DBSA; b) 17% PANi/DBSA; c) 30% PANi/DBSA; d) 40% PANi/DBSA; e) 50% PANi/DBSA.

Essa variação da espessura de um ponto do substrato em relação ao outro pode apresentar alguns desvios na medição da condutividade. Essa redução no tamanho, pouco significativa, é avaliado na análise de condutividade pelo método das 4 pontas, para considerar se uma espessura de filme menor possui alguma influência na condutividade que compense o aumento da proporção de PANi/DBSA nesses substratos analisados.

5.3.5 Avaliação das Propriedades Mecânicas

Neste Tópico serão avaliadas as propriedades dos revestimentos quanto à resistência ao impacto e adesão.

5.3.5.1 Avaliação das propriedades mecânicas de Adesão

Foi realizado um ensaio de adesão *pull-off* em diferentes amostras de revestimento obtidas por imersão nas tintas com as composições das tabelas 1.

Na tabela 3 são apresentados os valores médios da tensão da ruptura para os filmes obtidos com as tintas produzidas com as composições da tabela 1.

Tabela 3: Análise da Adesão para as os filmes obtidos com as tintas produzidas de acordo com a tabela 1

Resina Acrílica		
Proporção PAni/DBSA (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Tipo de Falha
9	1,26	Falhou a cola que liga a dolly ao substrato
17	1,10	Falha adesiva perfeita
30	1,04	Falha adesiva perfeita
40	0,85	Falha coesiva na tinta
50	0,63	Falha 100% coesiva

Na medida em que se aumentou a quantidade PAni/DBSA nas resinas, houve uma redução na coesão da tinta. Em maiores quantidades de PAni/DBSA ocorreu falha por coesão no revestimento, que acarretou uma ruptura do próprio revestimento. Os valores de adesão foram satisfatórios de acordo com a norma ASTM D4541-09, principalmente nas tintas com proporção de PAni/DBSA entre 9% a 30%, chegando próximo a valores de adesão em substratos metálicos. Isso se deve, também, pelo ataque do tolueno no substrato de ABS, criando micro poros, que aumentam a adesão por ancoragem mecânica.

Nas tintas com 40% e 50% de PAni/DBSA houve falhas do tipo coesiva, quando a coesão do revestimento falha e não a adesão do revestimento sobre o substrato. Essa

falha pode estar relacionada ao aumento da quantidade de tolueno, que reduz a viscosidade das tintas e conseqüentemente a uniformidade das mesmas; aumentando a rugosidade, apresentando menores espessuras na imersão e uma menor resistência do revestimento. Outro fator que contribui para a falha coesiva é o aumento da quantidade de solvente nas maiores composições de PANi/DBSA, as moléculas tendem a se enrolar como novelos acarretando em um filme com baixa coesão.

Na figura 36 é apresentada a foto de todos os substratos com diferentes composições de PANi/DBSA para análise de ruptura.



Figura 36: Formas de ruptura no processo de Pull-off. a) 9% PANi/DBSA na Resina Acrílica com uma ruptura da cola. b) 17% PANi/DBSA na resina acrílica com uma ruptura adesiva da tinta sobre o substrato; c) 30% PANi/DBSA na resina acrílica com uma ruptura adesiva da tinta sobre o substrato; d) 40% PANi/DBSA na resina acrílica com uma ruptura coesiva da tinta; e) 50% PANi/DBSA na resina acrílica com uma ruptura 100% coesiva da tinta.

Observando as imagens da figura 36, ficam evidentes as formas de ruptura/falha dos filmes das tintas sobre os substratos.

5.3.5.2 Avaliação das Propriedades Mecânicas de Impacto

Na figura 37 há imagens dos substratos de ABS com o revestimentos das tintas produzidas de acordo com a tabela 1 que sofreram ensaio de resistência ao impacto específica para avaliar revestimentos.

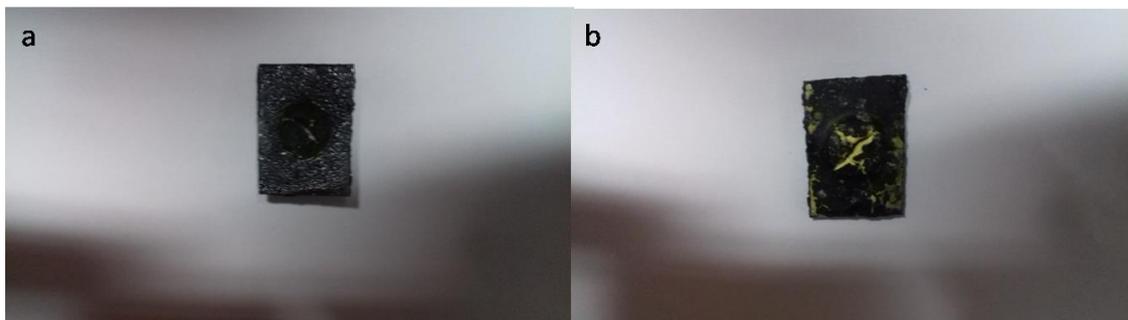


Figura 37: Imagens da amostra imersa na tinta com 9% PANi/DBSA: a) Imagem superior da amostra; b) Imagem inferior da amostra.

Para todos os ensaios de impacto houve um rompimento do corpo de prova de ABS, causado pela queda do indentador, que conseqüentemente causou a ruptura do revestimento. Os filmes com a resina acrílica tiveram uma resistência ao impacto adequada, superior ao substrato de ABS, que rompeu antes do revestimento.

Devido a isso os resultados de resistência ao impacto se referem ao substrato de ABS e não ao revestimento PANi/DBSA em mistura com resina acrílica.

5.3.6 Análise da Condutividade dos Revestimentos

Neste tópico será avaliada a condutividade dos filmes obtidos por imersão do ABS nas tintas formuladas conforme tabela 1; antes, durante e depois do ensaio acelerado de degradação em Câmara úmida UV.

5.3.6.1 Medições do fator de correção para o cálculo da condutividade em 4 pontas

Nas tabelas 4, 5, e 6 são apresentadas as medições das larguras e dos comprimentos dos revestimentos sobre o substrato nos corpos de prova (CP)

analisados, com o auxílio de um paquímetro, foram medidas as distâncias entre as pontas do medidor da condutividade de quatro pontas. Foram medidos os valores médios das espessuras dos filmes para cada composição, por microscopia óptica, conforme já mencionado no tópico 5.3.4, exceto no substrato sem resina, para o qual foi utilizada a espessura do próprio substrato ABS.

O fator de correção é representado pela sigla Cpo e é adimensional, "a" é o comprimento do revestimento sobre substrato, "s" é a distancia entre as duas pontas de medição que foi de 12 mm, "d" é a largura do revestimento sobre substrato e w é a média de espessura do revestimento para cada composição. Apenas no substrato sem revestimento (virgem) foi utilizada a medida de espessura da própria amostra que foi de 12 mm.

Tabela 4: Medições realizadas sobre os substratos virgem e revestidos com tinta 9% PAni/DBSA

Corpos de Prova	CP Virgem				9% de PAni/DBSA			
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4
a (mm)	27	27	19	32	25	25	21	32
d (mm)	11	11	13	10,2	17	17,19	12	22
Cpo	0,9429	0,9429	0,9424	0,9815	0,9692	0,9692	0,9815	0,916

Tabela 5: Medições realizadas sobre os substratos revestidos com tinta 17 e 30% PAni/DBSA

Corpos de Prova	17% de PAni/DBSA				30% de PAni/DBSA			
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4
a (mm)	31	22	29	19	32	27	23	21
d (mm)	19	12	12	12	17	12	21	12
Cpo	0,9287	0,9429	0,9429	0,9815	0,9692	0,9429	0,9558	0,9815

Tabela 6: Medições realizadas sobre os substratos revestidos com tinta 40 e 50% PAni/DBSA

Corpos de Prova	40% de PAni/DBSA				50% de PAni/DBSA			
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4
a (mm)	21	25	18	19	20	28	25	25
d (mm)	13	11	11	13	18	11	11	11
Cpo	0,9815	0,9429	0,9815	0,9815	0,9692	0,9429	0,9429	0,9429

Tabela 7: espessura dos filmes sobre o substrato

Espessura dos Filmes sobre os substratos						
	CP Virgem	9% de PAni/DBSA	17% de PAni/DBSA	30% de PAni/DBSA	40% de PAni/DBSA	50% de PAni/DBSA
w (mm)	2	0,137	0,0917	7,60E-02	5,20E-02	3,70E-02

O fator de correção é calculado pelo cruzamento dos dados da tabela retirada do artigo de M. A. Green e M. W. Gunn, entre: o comprimento do filme sobre o substrato dividido pela largura do filme sobre o substrato; e a largura do filme sobre o substrato dividido pela distância paralela das pontas. Na figura 38 é apresentada a tabela e os fatores de correção adotados neste trabalho.

$\frac{d}{s}$	a/d = 1			a/d = 1.25			a/d = 2			a/d = 4		
	C_H	C_{m0}	C_{m1}	C_H	C_{m0}	C_{m1}	C_H	C_{m0}	C_{m1}	C_H	C_{m0}	C_{m1}
$\sqrt{2}$	1.0000	-1.0000	0.0000	0.8565	0.9815	-0.0185	0.7500	0.9429	-0.0571	0.7391	0.9376	-0.0624
1.5	0.9047	0.9960	0.0040	0.7715	0.9692	0.0019	0.6746	0.9287	-0.0185	0.6647	0.9235	-0.0216
1.75	0.6863	0.9558	0.0442	0.5808	0.9161	0.0686	0.5065	0.8749	0.0771	0.4990	0.8700	0.0775
2	0.5341	0.9012	0.0988	0.4501	0.8584	0.1327	0.3921	0.8201	0.1519	0.3863	0.8158	0.1536
2.5	0.3467	0.8011	0.1989	0.2912	0.7626	0.2338	0.2534	0.7322	0.2564	0.2496	0.7289	0.2586
3	0.2420	0.7276	0.2724	0.2030	0.6960	0.3022	0.1766	0.6724	0.3221	0.1740	0.6700	0.3240
4	0.1366	0.6392	0.3608	0.1145	0.6184	0.3810	0.0995	0.6036	0.3946	0.0981	0.6021	0.3959
5	0.0875	0.5926	0.4074	0.0733	0.5783	0.4214	0.0637	0.5684	0.4309	0.0628	0.5674	0.4318
6	0.0608	0.5657	0.4343	0.0509	0.5554	0.4445	0.0443	0.5483	0.4514	0.0436	0.5476	0.4520
7	0.0447	0.5489	0.4511	0.0374	0.5411	0.4588	0.0325	0.5359	0.4640	0.0321	0.5353	0.4645
8	0.0342	0.5377	0.4623	0.0286	0.5317	0.4682	0.0249	0.5276	0.4723	0.0245	0.5272	0.4727
10	0.0219	0.5244	0.4756	0.0183	0.5205	0.4795	0.0159	0.5178	0.4821	0.0157	0.5176	0.4824
20	0.0055	0.5062	0.4938	0.0046	0.5052	0.4948	0.0040	0.5045	0.4955	0.0039	0.5044	0.4956
∞	0.0000	0.5000	0.5000	0.0000	0.5000	0.5000	0.0000	0.5000	0.5000	0.0000	0.5000	0.5000

Figura 38: Tabela com os fatores de Correção retirado de [50].

Da observação da tabela apresentada na figura 38 se define os valores do fator de correção C_{po} utilizados na equação 2 para o cálculo da condutividade superficial das amostras dos revestimentos.

5.3.6.2 Medição da corrente e potência pela técnica de 4 pontas

Pela técnica de 4 pontas foram medidas as correntes, em Amperes, e o potencial, em Volts, na superfície dos substratos imersos nas tintas com resina acrílica e diferentes percentuais de PAni/DBSA. Na tabela 8 apresentamos os valores de medição para os 4 corpos de prova (CP) obtidos por imersão em cada tinta base acrílica com diferentes composições de PAni/DBSA.

Tabela 8: Medições dos potenciais e correntes

	V (Volts)				I (A)			
50%	0,000132	0,000132	0,000138	0,000138	0,000101	0,000101	2,23E-05	2,55E-05
40%	0,000138	0,000138	0,000138	0,000138	0,000034	0,00011	0,0001	3,00E-05
30%	0,000132	0,000132	0,00014	0,000146	5,12E-06	8,50E-06	8,87E-06	3,34E-05
17%	0,000127	0,000126	0,000126	0,000127	5,70E-07	3,67E-06	4,24E-06	2,70E-07
9%	0,00014	0,00014	0,00014	0,00015	1,70E-07	8,00E-08	4,00E-08	5,00E-08
0%	0,00143	0,00145	0,00144	0,0015	2,00E-12	9,00E-12	9,00E-12	8,00E-12

Agora, com a equação 2, podem-se calcular as resistividades das amostras e logo após a média desses valores. Portanto, a resistividade sendo o inverso da condutividade, foram calculados os valores da condutividade em função do percentual de PANi/DBSA na resina acrílica, conforme mostrado na tabela 9.

Tabela 9: Condutividade em função do Percentual do PANi/DBSA

Composição PANi/DBSA	Condutividade (S.cm-1)
50%	15,86569164
40%	14,47513015
30%	1,792834148
17%	0,122233478
9%	0,006535278
0	3,435E-10

Na figura 39 é representada a condutividade para diferentes composições de PANi/DBSA nos filmes obtidos com as tintas formuladas conforme tabela 1 em um substrato isolante como o ABS.

Todas os corpos de prova obtidos por imersão nas tintas formuladas conforme tabela 1 tiveram resultados satisfatórios para dispersão da carga estática; apresentando uma condutividade muito superior a 10^{-7} S/cm⁻¹. [14]

Houve um aumento na condutividade na medida em que se aumentou a quantidade de PANi/DBSA na mistura com a resina. Esse aumento foi mais expressivo a partir da proporção com 30% PANi/DBSA na mistura polimérica. Já a espessura do revestimento, que reduziu com o aumento das composições de PANi/DBSA na mistura,

não apresentou um efeito significativo na condutividade; assim como o aumento da rugosidade.

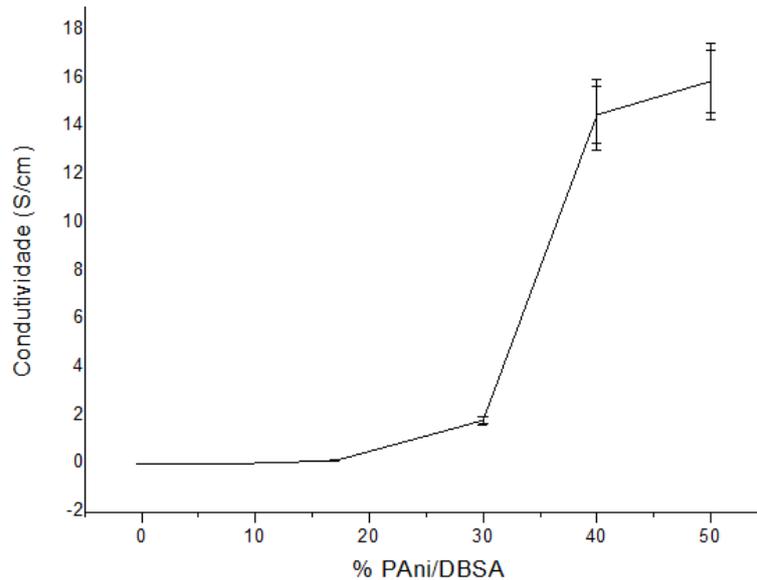


Figura 39: Percentual de PAni/DBSA em resina Acrílica.

A partir de 40% de PAni/DBSA houve uma estabilização na condutividade, indicando que provavelmente o limiar percolativo encontra-se nos intervalos de 30% a 40%, onde ocorre o aumento do número de contatos médios das fibras condutoras de PAni/DBSA.

No MEV se observa uma sobreposição das fibras a partir de 30% de PAni/DBSA nas misturas e o aumento na condutividade foi entre 30 e 40% de PAni/DBSA, resultado compatível com que foi apresentado no MEV.

Então a rugosidade tem um aumento expressivo a partir de 17% quando as fibras começam a ficar expostas, fora da solução com a resina acrílica, e aos 30% de composição começa a sobreposição das fibras condutoras de PAni e o aumento do número médio de contatos que resulta em um aumento da condutividade. A partir de 40% há uma estabilização, pois o revestimento já está saturado de fibras e a condutividade mais próxima da condutividade da PAni/DBSA do que dá resina.

5.3.6.3 Cálculo do Expoente "t" no Limiar de Percolação Elétrica

A figura 40, módulos $\text{Log}(\sigma) \times \text{Log}(f_c-f_p)$ e seu coeficiente angular correspondem ao expoente t , que é o número de contatos médios entre as fibras condutoras de PANi/DBSA no limiar de percolação elétrico.

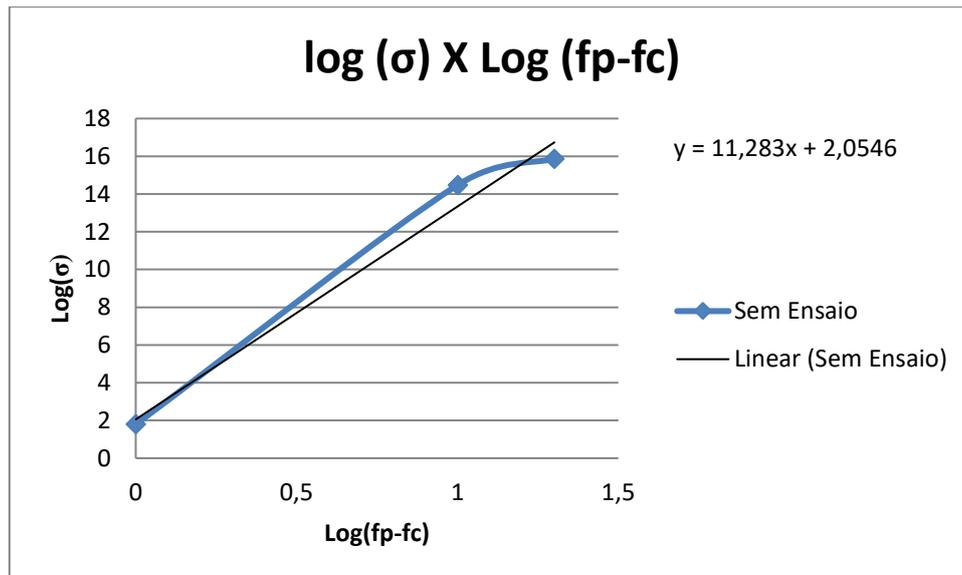


Figura 40: $\text{Log}(\sigma) \times \text{Log}(f_c-f_p)$ e seu coeficiente angular correspondem ao expoente t .

Utilizando a equação da reta é possível o cálculo do expoente "t" das amostras revestidas com resina acrílica misturadas ao aditivo condutor PANi/DBSA no limiar de percolação. O valor foi de 11,283, que corresponde ao coeficiente angular da reta. As referências de outros trabalhos com aditivo condutor em misturas poliméricas isolantes como o da B. dos S. Rosa no estudo intitulado "*Estrutura e Propriedades de Misturas Poliuretano Termoplástico com Aditivos Condutores*" e Linxiang He no trabalho "*Low percolation threshold of graphene/polymer composites prepared by solvothermal reduction of graphene oxide in the polymer solution*" [6], [32] apresentaram valores inferiores de expoente "t". Isso ocorreu por se tratar de misturas diretamente na matriz com cargas com contatos tridimensionais e não bidimensionais como ocorre em revestimentos.

Os valores do expoente "t" dos trabalhos referenciados também necessitaram de menores quantidades de cargas para alcançar o limiar percolativo, o que é bom, já que misturas que são realizadas diretamente na matriz em maiores quantidades reduzem as propriedades mecânicas.

Já nas misturas com resinas para propor revestimentos condutores, a redução ocorre na coesão do revestimento e não nas propriedades mecânicas do substrato. Essa é uma das grandes vantagens em se utilizar revestimentos condutores para dissipação e blindagem eletrostática, pois não afetam as propriedades mecânicas dos materiais.

O valor de 11,283 é o valor do número médio de contatos das fibras de PANi/DBSA na região do limiar percolativo que ocorreu entre 30 a 40% PANi/DBSA.

5.3.6.4 Análise da Condutividade em 4 Pontas para os corpos de prova de ABS revestidos de tintas acrílicas com PANi/DBSA após ensaio acelerado de degradação

Após o ensaio de condutividade, os corpos de prova foram encaminhados a uma Câmara de Fluorescência Ultra Violeta (CFUV), onde ficaram expostos à radiação UV durante 1000 horas, de acordo com a norma ASTM G154-12a, e inspecionadas em três intervalos de tempo, de 250, 500 e 1000 horas.

Abaixo é apresentada na figura 41, em que é realizada a análise da condutividade nos corpos de provas expostos na Câmara de Fluorescência à radiação UV em intervalos de 250, 500 e 1000 horas. Também é realizada a comparação com os corpos de provas que não sofreram ensaio de degradação.

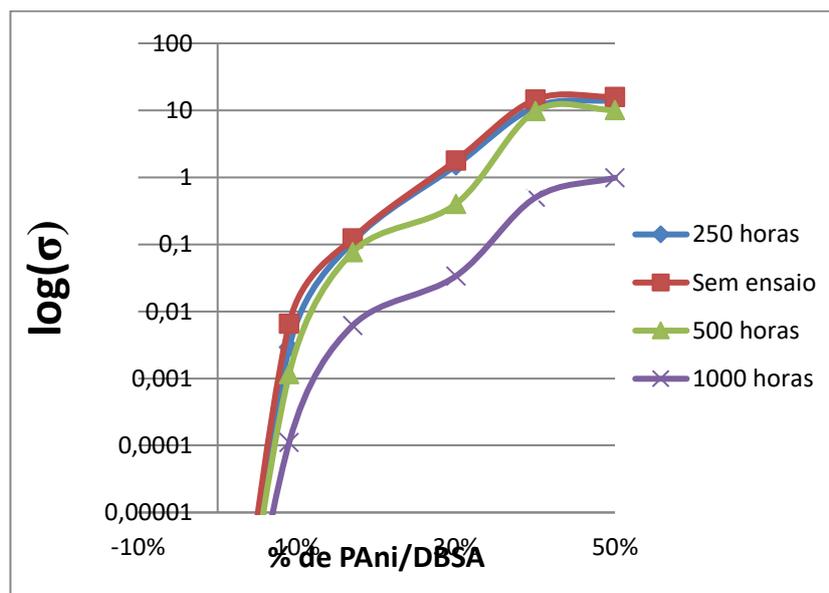


Figura 41: Condutividade das amostras para diferentes composições de PANi/DBSA

A degradação produzida pelo ensaio reduziu a condutividade dos revestimentos em todos os intervalos nos tempo analisados; principalmente após um ensaio de 1000 horas. Isso se deve ao fato de haver uma redução dos portadores de cargas da PANi/DBSA na medida em que se quebram as cadeias poliméricas devido a radiação ultravioleta.

Na tabela 10 são apresentados os valores das condutividades de todos os corpos de provas submetidos à radiação UV, pode se notar uma redução inicial da condutividade nos revestimentos com 40 e 50% PANi/DBSA em 250 horas de ensaio pelo fato desses revestimentos possuírem mais fibras externas, expostas e sem a proteção da resina;

Tabela 10: Condutividades no Ensaio Acelerado

	Sem ensaio	Ensaio 250 horas	Ensaio 500 horas	Ensaio 1000 horas
Composição PANi/DBSA (%)	Condutividade (S.cm-1)	Condutividade (S.cm-1)	Condutividade (S.cm-1)	Condutividade (S.cm-1)
50	15,86569164	11,87278116	11,47187146	0,442703183
40	14,47513015	11,40533849	9,756116012	0,500116651
30	1,792834148	1,571316341	0,402015526	0,033735843
17	0,122432757	0,10985647	0,076890582	0,006163575
9	0,006742802	0,003034371	0,001171149	0,000111379
0	3,435E-10	3,435E-10	3,435E-10	3,435E-10

Após 500 horas houve a redução da condutividade de todos os corpos de prova, isso pode estar relacionado ao fato da radiação UV começar a degradar as fibras de PANi/DBSA internas na resina acrílica. Dando início a diminuição mais acentuada dos portadores de carga

As médias das condutividades apresentadas pelos corpos de prova, mesmo após 1000 horas de ensaio, permanecem sendo suficientes para dispersão da carga estática superficial do polímero ABS isolante. Isso significa que os efeitos degradativos não foram suficientes para desqualificar o material ao objetivo proposto pela pesquisa. Já que a condutividade continua superior a 10^{-7} S.cm⁻¹.

5.3.6.5. Cálculo do Expoente "t" no limiar de percolação elétrico para os corpos de prova expostos na câmara de degradação UV

Na figura 42, módulos de $\text{Log}(\sigma)$ X $\text{Log}(fc-fp)$, e seu coeficiente angular correspondem ao expoente "t" e foram calculados para os corpos de prova não submetidos e submetidos à câmara ultravioleta.

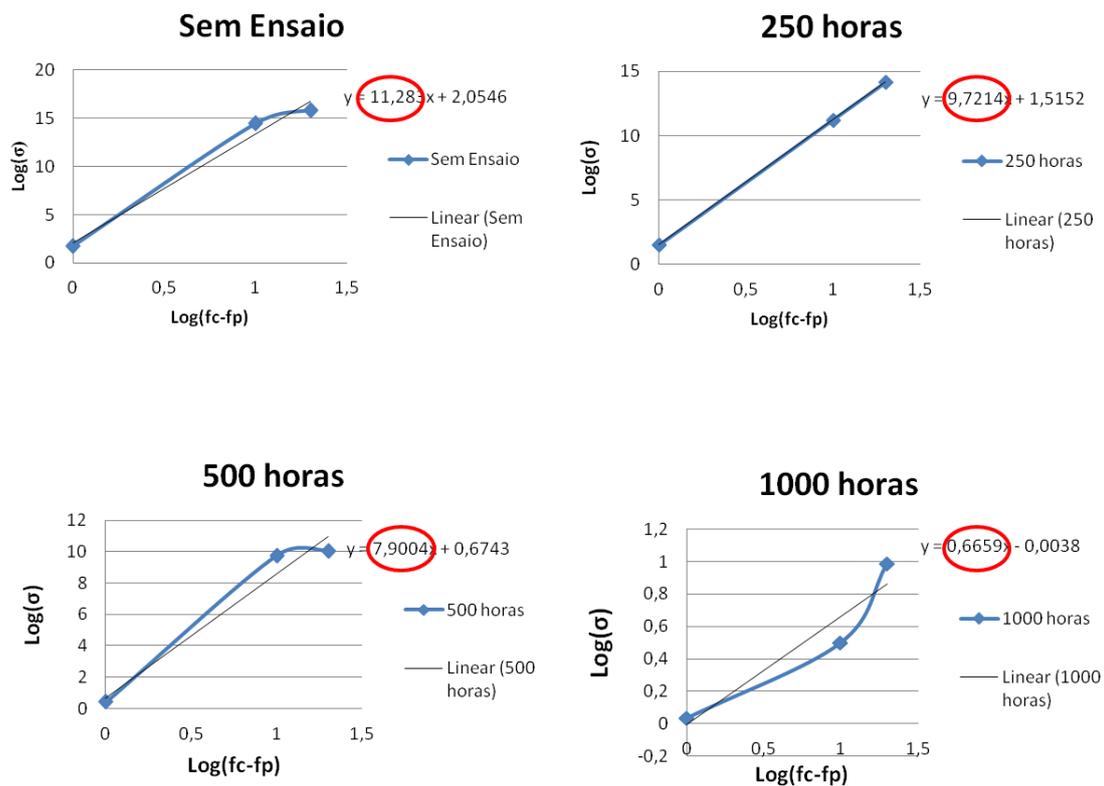


Figura 42: Expoente t para; a) sem exposição; b) 250 horas de exposição; c) 500 horas de exposição; d) 1000 horas de exposição.

Na figura 42 são apresentados os expoentes "t" para diferentes tempos de exposição à degradação UV. Como pode ser notado, o número de contatos médios das fibras de PANi/DBSA no limiar percolativo reduziu no ensaio de 1000 horas de exposição, indo 11,283, sem ensaio, para 0,66593, após 1000 horas, o que pode ser deduzido pela redução nas características condutoras desses revestimentos. Isso pode estar relacionado também com uma redução dos portadores de cargas e o número de

contatos entre as fibras de PANi. Os efeitos degradativos quebram as cadeias de PANi, fazendo com que reduza a condutividade. Esse resultado fica ainda mais expressivo após um ensaio de 1000 horas em câmara UV, onde as fibras internas na solução com a resina foram degradadas.

Os valores dos expoentes "t" do ensaio de 250 horas e 500 horas há uma redução, mas não tão expressiva quanto no ensaio de 1000 horas. Isso comprova que as fibras que estão em solução com a resina acabam sendo protegidas desse ataque inicial.

5.3.8 Conclusões Parciais

- Não foi possível averiguar se houve ligação química entre a PANi/DBSA e a resina devido à sobreposição das bandas de energia na análise de FTIR.
- Com o aumento da quantidade de PANi/DBSA nas tintas, aumentou a quantidade de fibras de PANi/DBSA sobre o substrato e a rugosidade e, em contrapartida, reduziu a espessura dos filmes.
- A condutividade está relacionada principalmente com a quantidade de PANi/DBSA na resina e não com a espessura e rugosidade do filme sobre o substrato.
- A rugosidade trouxe informações referentes à composição onde começa a ocorrer uma precipitação das fibras que não estão na solução com a resina que é de 17%, sendo que esta rugosidade estabiliza após a composição 30%, devido ao início de sobreposição das fibras externas a resina.
- O MEV apresenta as fibras na resina com composições superiores a 30%, coincidentemente onde ocorre o limiar de percolação elétrico.
- A condutividade apresentou resultados coerentes com o MEV e EDS, e demonstrou uma distribuição homogêneas das fibras de PANi/DBSA.
- O Limiar Percolativo ficou entre 30 a 40% de PANi/DBSA nos filmes, quando houve um aumento do crescimento da condutividade para essas composições e uma posterior estabilização nas tintas com proporção de 40 e 50% PANi/DBSA.

- Os revestimentos apresentaram uma ruptura mais coesiva nas composições de 40 a 50% de PAni/DBSA para o ensaio de adesão *pull-off*. Já na avaliação da resistência ao impacto, todos os filmes apresentaram bons resultados, sendo necessária a ruptura do substrato polimérico para causar danos ao revestimento.
- No ensaio de 1000 horas houve uma redução expressiva da condutividade em todas as composições, devido ao menor número de portadores de cargas e menor contato entre as fibras de PAni/DBSA já que a radiação conseguiu atingir as fibras mais internas em solução com a resina acrílica.

5.4 Análise da Resina Epóxi com PAni/DBSA

Foram realizadas diversas análises para caracterização físico-química e morfológicas e elétricas das tintas e dos filmes produzidos com resina epoxi, como apresentado na tabela 2, assim como medições das propriedades mecânicas e medições da condutividade e como estas são afetadas pelos ensaios de degradação acelerado.

5.4.1 Análise da Estrutura Química da Resina Epóxi

Na figura 43 é apresentado o FTIR da resina Epóxi virgem.

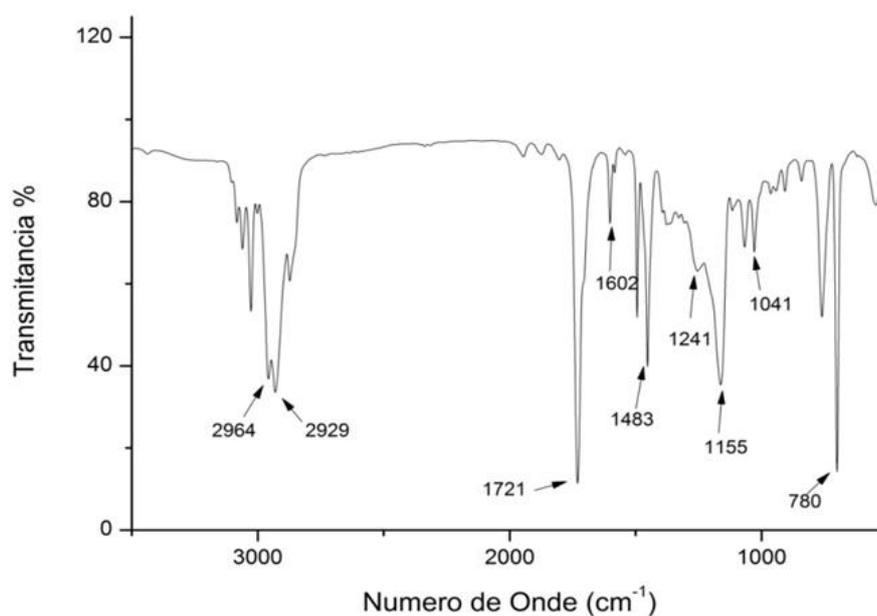


Figura 43: FTIR da Resina Epóxi

As bandas em 2964 e 2929 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação C-H do anel aromático do ciclo epóxido. As bandas em 1721, 1602 e 1483 cm^{-1} ao estiramento das ligações C=C dos núcleos aromáticos. O pico em 1241 cm^{-1} está associado à vibração assimétrica do C-O-C do grupo éter. Em 1155 cm^{-1} temos uma banda atribuída ao estiramento da ligação C-C. Já em 780 cm^{-1} temos uma banda assimétrica do grupo epóxido.[57]

As banda 1041 cm^{-1} pode estar relacionadas ao estiramento da ligação S=O. Devido à existência de enxofre na estrutura da resina epóxi, a EDS, que é uma análise semiquantitativa dos elementos presentes no substrato, será prejudicada no estudo da presença da PAni/DBSA, pois a estratégia é mapear o enxofre, presente na estrutura do DBSA, na superfície da amostra analisada. Ocorre que há presença de enxofre na resina epóxi, o que interfere na análise do enxofre do ácido protônico funcionalizado (DBSA), retirando toda a precisão necessária do resultado. Devido a isso, no caso específico da resina epóxi, será realizado o mapeamento EDS para o elemento sódio (Na), que não está presente na resina epóxi e está presente no DBSA.[58]

5.4.2 Análise da Estrutura Química da Resina Epóxi misturada com 10% de PAni/DBSA

Foram obtidos espectros FTIR para verificar a hipótese do surgimento de ligações químicas com a mistura de Resina Epóxi e a PAni/DBSA. Foram analisados os espectros em escalas diferentes: na figura 44; entre 3500 a 500 cm^{-1} e 2000 a 500 cm^{-1} . Os espectros são da Resina Epóxi, PAni/DBSA e PAni/DBSA + Resina Epóxi.

Da mesma forma que verificado para a resina acrílica, para a mistura com a resina epóxi as bandas se sobrepuseram, dificultando a análise da possibilidade de ocorrência de novas ligações químicas na mistura da PAni/DBSA com a resina epóxi. Ocorreu um espectro muito parecido com a resina epóxi virgem, porém com a presença dos picos característicos da PAni/DBSA.

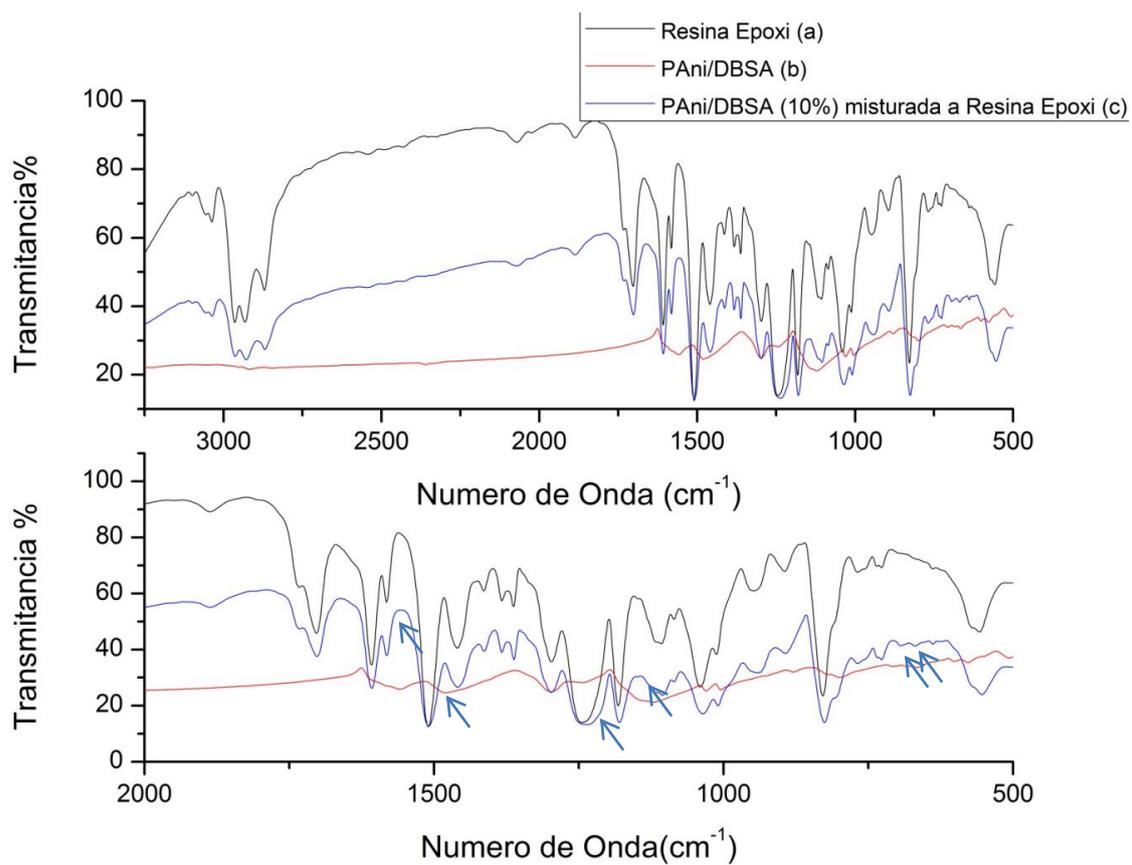


Figura 44: Espectroscopia de Infravermelho: a) Resina Epóxi; b) PAni/DBSA; c) PAni/DBSA misturada à Resina Epóxi

5.4.3 Análise da Rugosidade dos Revestimentos

Na figura 45 é apresentada a rugosidade em função da proporção de PAni/DBSA na resina epóxi.

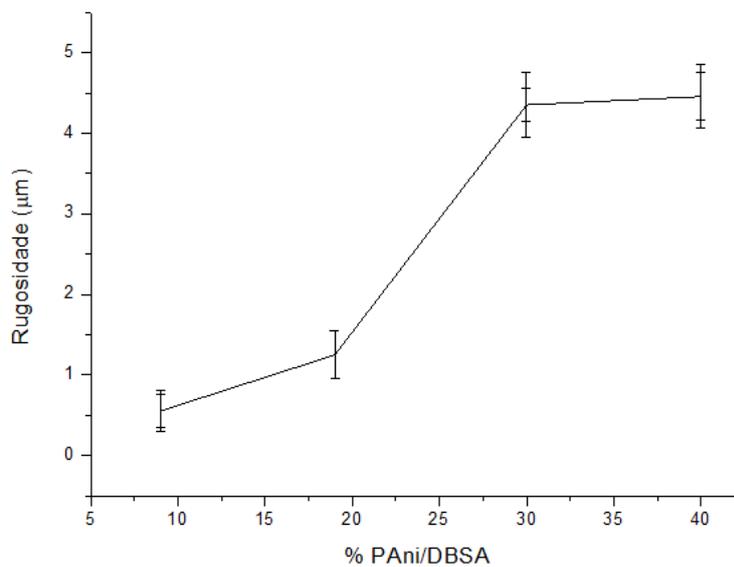


Figura 45: Análise da rugosidade em função do percentual de PAni/DBSA na resina epóxi

Há um aumento da rugosidade à medida que se aumenta a quantidade de PAni/DBSA na resina epóxi.

Há um aumento maior na rugosidade na proporção na tinta de 20 a 30% de PAni/DBSA. Em 30% houve uma sobreposição das fibras que resultou em um valor mais estável nos intervalos de proporção de 30 a 40% PAni/DBSA.

Na figura 46 pode-se comparar os valores das rugosidades de ambos revestimentos analisadas neste trabalho.

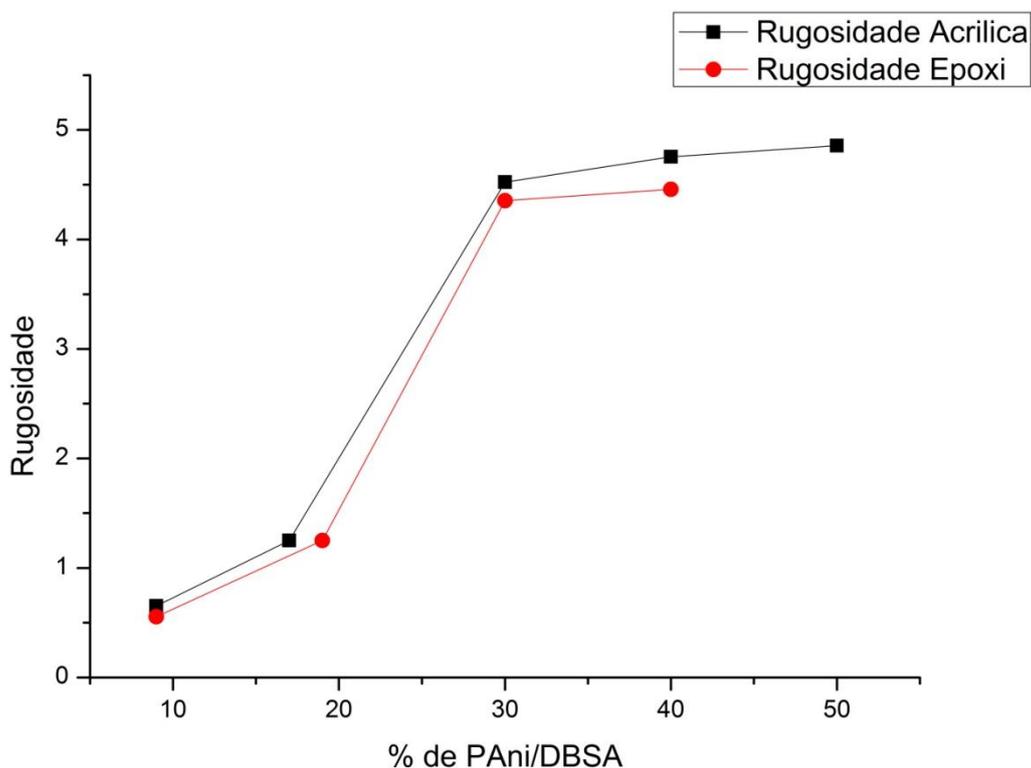


Figura 46: Análise da rugosidade em função do percentual de PAni/DBSA de ambas as resinas

Os revestimentos desenvolvidos com diferentes resinas apresentaram resultados muito próximos em relação à proporção de PAni/DBSA na tinta. Isso demonstra que a rugosidade é uma característica que varia principalmente em função da quantidade de PAni/DBSA na composição.

Em ambos os casos, ocorreu a mesma situação das fibras de PAni/DBSA ficar externa a resina, item 5.4.4 e 5.3.3, a partir das composições de 30%, o que explicaria a estabilização da rugosidade em composições superiores a 30%.

5.4.4 Morfologia dos Revestimentos para Análise da distribuição de Fibras sobre o Substrato

Na figura 47 apresentamos as imagens (a), (b), (c) e (d) para os revestimentos das tintas base epóxi produzidas e (e) com o dobro de aumento para proporção PAni/DBSA de 40%.

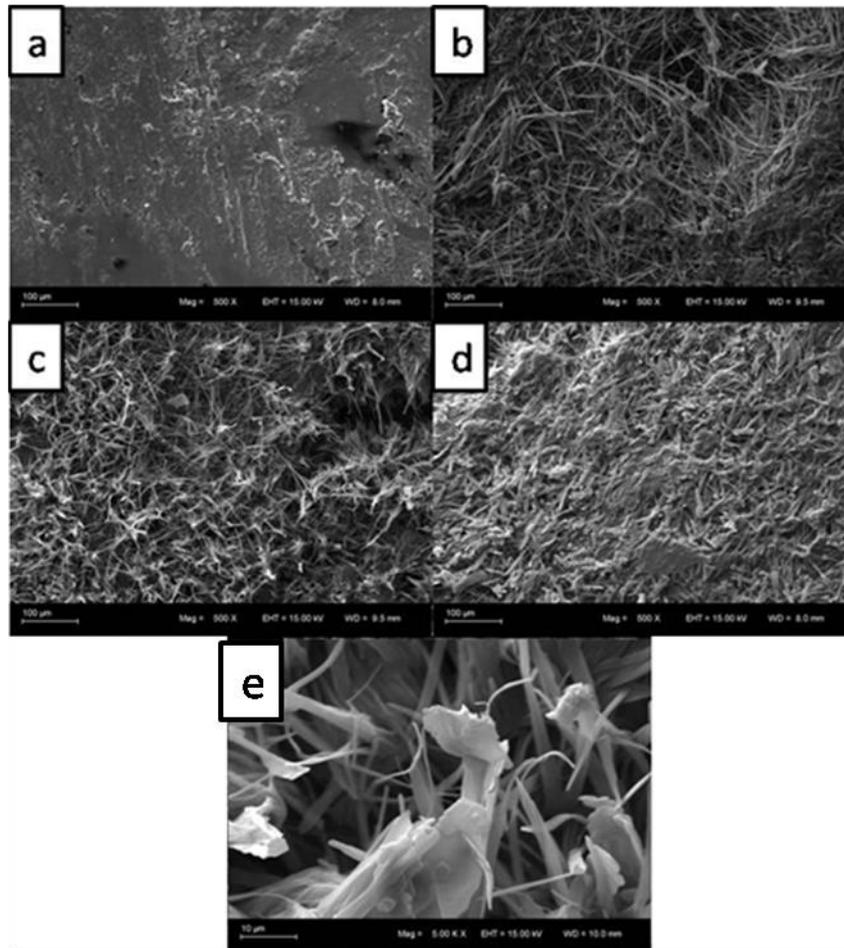


Figura 47: Resina Epóxi com diferentes composições de PAni/DBSA; ABS imerso em tinta base epóxi com a) 9% PAni/DBSA; b) com 19% PAni/DBSA; c) com 30% PAni/DBSA; d) com 40% PAni/DBSA; e) com 40% PAni/DBSA

Na imagem da figura 47 (a), o substrato do polímero ABS foi imerso na tinta epóxi monocomponente com proporção de 9% PAni/DBSA em solução de tolueno. A imagem apresenta poucos poros e pequenos resquícios de estruturas fibrosas de PAni/DBSA. Isso acontece devido à mesma razão apresentada para a resina acrílica com proporção de 9% PAni/DBSA; menor quantidade de fibras na resina resulta em

uma menor quantidade da estrutura fibrosa da PANi sobre o substrato. Sendo que as fibras estão em solução com a resina, aparecendo menos na imagem.

Na figura 47, das imagens (b), (c) e (d) se observa um aumento na quantidade de fibras devido ao aumento da proporção de PANi/DBSA na resina epóxi monocomponente. Pode se verificar maior número de fibras externas a partir de 30% PANi/DBSA, um resultado coerente já que a rugosidade aumenta com a quantidade de aditivo condutor a partir de composições superiores a 19% adicionado na resina.

Na imagem da figura 47 (e) do MEV fica clara a presença de fibras de PANi sobre o substrato do polímero ABS.

Para as amostras base epoxi foi necessário realizar a análise do Sódio, Na, pelo fato da resina possuir enxofre em sua estrutura, que vai interferir no mapeamento dos pontos provindos da dopagem da PANi/DBSA, como mencionado no tópico 5.4.1.

Na figura 48 são apresentados os pontos com as massas percentuais de sódio em função do percentual de PANi/DBSA presente na resina epóxi.

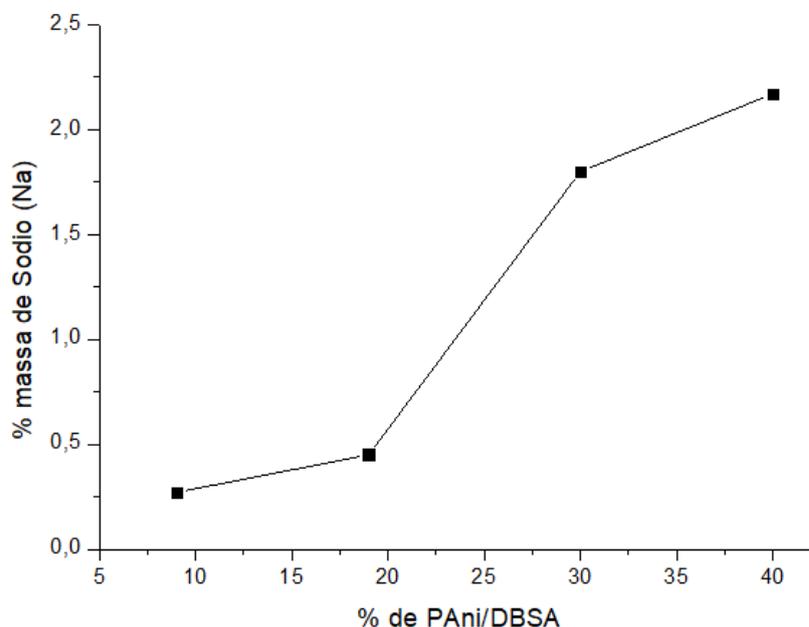


Figura 48: Percentual de PANi/DBSA x massa Percentual de Sódio

O aumento mais efetivo na quantidade de sódio entre as PANi/DBSA de 20 a 40%. Da mesma forma que ocorreu na resina acrílica, as disparidades encontradas no

fato do aumento da quantidade PAni/DBSA na mistura não serem equivalentes com o aumento na quantidade de sódio, se deve por se tratar de análises semiquantitativas.

Com as composições de 40% PAni/DBSA há a sobreposição das fibras, resultando em uma dificuldade maior para análise da massa percentual de sódio. Também, em até 20% a maior parte da PAni/DBSA fica solubilizada na resina e quando se aumenta a proporcionalidade, a PAni torna-se pouco solúvel, forma outra “fase” que acaba ficando mais rica na superfície, ocorrendo uma migração da PAni/DBSA para a superfície.

O aumento na massa percentual de Na foi maior nas faixas entre 20 e 30%, provavelmente pelo fato de que além dos 30% começou a ocorrer uma sobreposição das fibras e consequente estabilização.

5.4.5 Espessura dos Revestimentos

Na figura 49 apresentamos a variação da espessura dos revestimentos em função do percentual de PAni/DBSA nos substratos imersos nas tintas base epóxi formuladas, medidos por microscopia óptica.

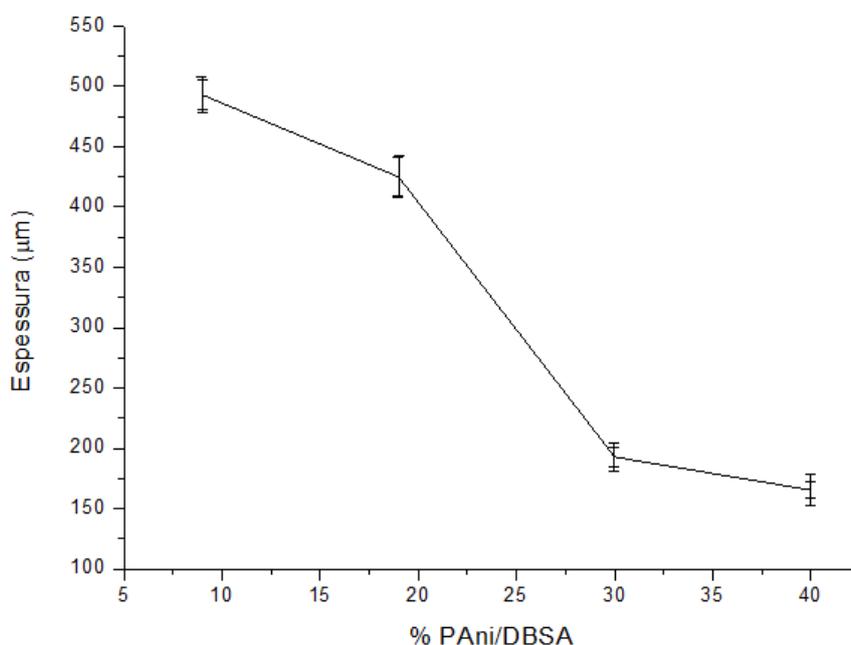


Figura 49: Espessura do revestimento na superfície do substrato em função do percentual de PAni/DBSA na resina epóxi

Também no caso dos substratos imersos nas tintas com resina epóxi, há uma redução na espessura na medida em que se aumenta a quantidade de PAni/DBSA, devido ao adicional de solvente tolueno, tornando a tinta menos viscosa, resultando em menor espessura no substrato.

Na figura 50 são apresentadas as imagens do microscópio óptico, em que foram medidas as espessuras dos revestimentos aderidos sobre o substrato do ABS, formulados com a resina epóxi em mistura com diferentes percentuais de PAni/DBSA.

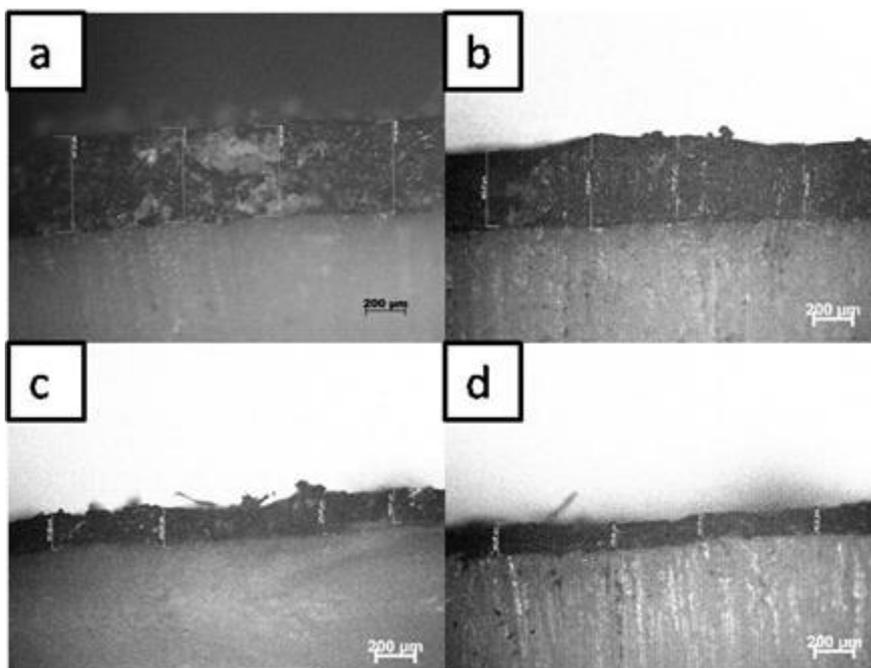


Figura 50: Imagens da microscopia óptica das tintas com resina epóxi com proporção de PAni/DBSA; a) 9% PAni/DBSA; b) 19% PAni/DBSA; c) 30% PAni/DBSA; d) 40% PAni/DBSA

Na figura 50 (a) a tinta com 9% PAni/DBSA apresentou espessura do filme maior que na imagem (d), tinta com 40% PAni/DBSA. Com as imagens da microscopia óptica ficaram mais evidentes as diferenças nas espessuras, com uma variação de $400\mu\text{m}$ entre (a) e (d), diferentemente do caso das resinas acrílicas.

As imagens também mostram que quanto maior a quantidade de solvente tolueno presente, também relacionado à maior quantidade de PAni/DBSA, menor é a espessura do filme. Os revestimentos, da mesma forma que na resina acrílica, não apresentaram uma uniformidade na sua espessura. A redução na espessura e a falta

de uniformidade dos revestimentos podem apresentar um impacto na condutividade, que será analisado no ensaio de 4 pontas.

Na figura 51 é apresentada uma comparação entre as duas resinas acrílica e epóxi com PAni/DBSA.

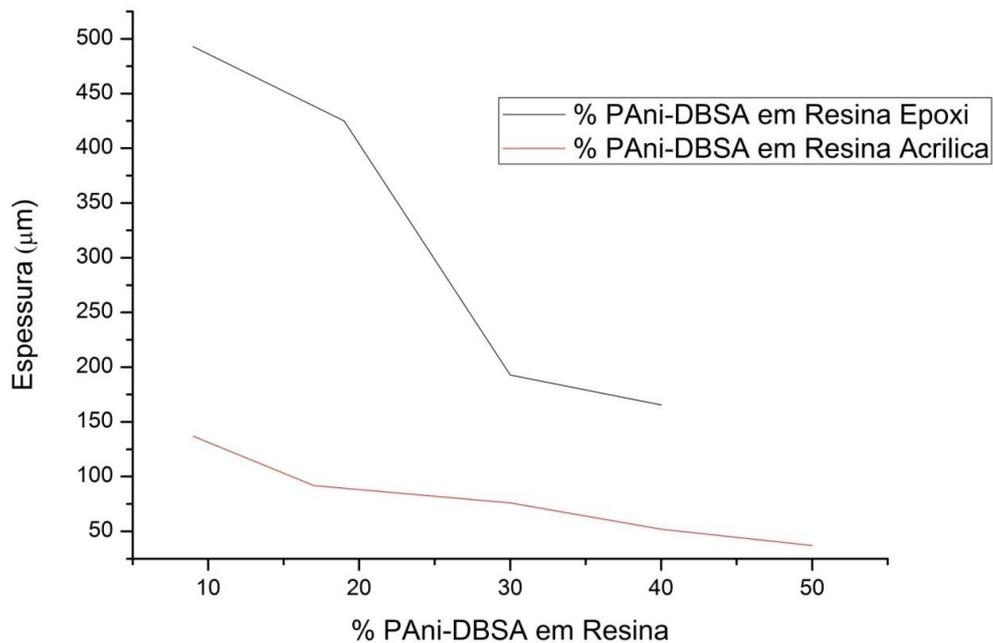


Figura 51: Relação do tamanho da espessura do filme sobre o substrato das resinas epóxi e acrílica misturadas a PAni/DBSA

Nota-se que a resina epóxi apresenta espessuras maiores que a resina acrílica, porque a resina epóxi é mais viscosa que a resina acrílica, como mencionado no tópico 4.3. Também há uma redução maior da espessura dos filmes na medida em que se adiciona PAni/DBSA. Isso provavelmente ocorre pela influência do tolueno, que modifica em maiores proporções a viscosidade da resina epóxi.

5.4.6 Avaliação das Propriedades Mecânicas

Neste Tópico serão avaliadas as propriedades dos revestimentos quanto à resistência ao impacto e à adesão.

5.4.6.1 Avaliação das Propriedades Mecânicas de Adesão

Na tabela 11 apresentamos os valores médios da medição da ruptura dos filmes para as tintas base epóxi.

Tabela 11: Medidas de Adesão da Resina Epóxi no ensaio *Pull-Off*

Proporção	Tensão de Ruptura	Tipo de Falha
9% e 19% PAni/DBSA	1,84 MPa	Rompimento 100% adesivo sem falha no revestimento
30% PAni/DBSA	1,15 MPa	Falha do tipo adesiva e coesiva
40% PAni/DBSA	1,01 MPa	Falha do tipo 100% coesiva

As tintas com 9 e 19% de PAni/DBSA foram as que apresentaram uma falha somente adesiva. A tinta demonstrou, em todas as análises, ter uma excelente resistência; não houve uma ruptura do revestimento. A tinta de 30% apresentou uma falha coesiva e adesiva simultaneamente, havendo um rompimento no filme e no substrato. A tinta com 40% PAni/DBSA apresentou uma falha 100% coesiva, em que o filme foi descolado do próprio filme.

Da mesma forma que na resina acrílica, na resina epóxi houve uma redução da falha adesiva e um aumento da falha coesiva na medida em que se aumentou a quantidade de PAni/DBSA.

Na figura 52 apresentamos as imagens dos filmes e a as formas de rupturas.

Nas imagens da figura 52 ficam evidentes quais as formas de ruptura das tintas nos substratos imersos nas tintas base epóxi.

O rompimento coesivo se deve principalmente devido a ação de do solvente em maiores quantidades para o desenvolvimento das tintas com maiores composições de PAni/DBSA. Esse resultado acaba sendo semelhante a situação da resina acrílica.

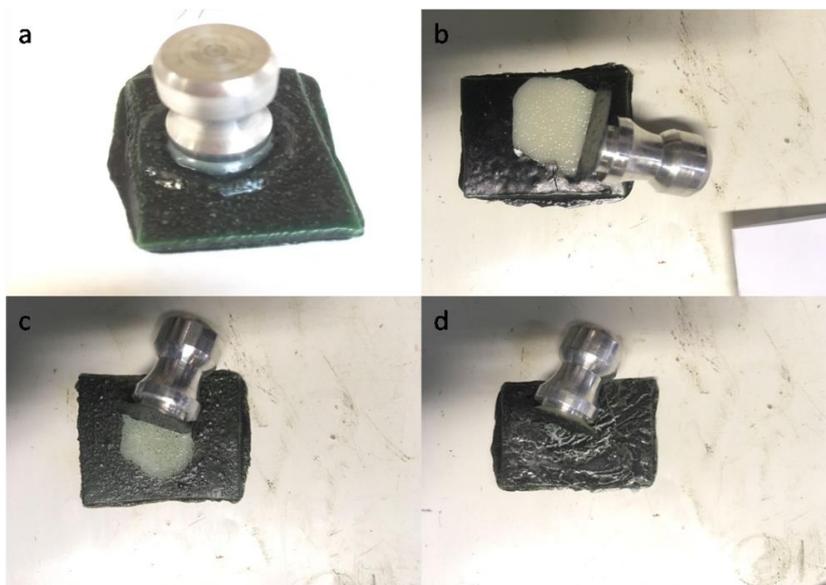


Figura 52: Formas de ruptura no processo de Pull-off. a) 9% PANi/DBSA na resina epóxi com uma ruptura adesiva. b) 19% PANi/DBSA na resina epóxi com uma ruptura adesiva da tinta; c) 30% PANi/DBSA na resina epóxi com uma ruptura adesiva da tinta sobre o substrato; d) 40% PANi/DBSA na resina epóxi com uma ruptura 100% coesiva.

5.4.6.2 Avaliação das Propriedades Mecânicas de Impacto

Fotografias são mostradas na figura 53 após ensaio da resistência ao impacto das tintas base epóxi.

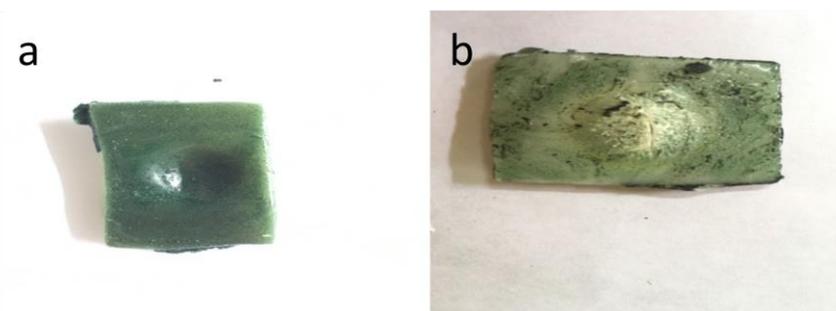


Figura 53: Imagens da amostra imersa na tinta com 9% PANi/DBSA: a) superior; b) inferior.

Para todos os ensaios houve primeiro o rompimento do polímero ABS, que ocasionou a ruptura do revestimento devida à queda do indentador. Os filmes apresentaram uma resistência ao impacto superior ao corpo de prova do ABS.

O valor da ruptura que ocorreu no ensaio é referente ao ABS e não ao revestimento, mas o ensaio serviu como uma comprovação da resistência do revestimento.

5.4.7 Análise da Condutividade dos Revestimentos

Neste tópico será avaliada a condutividade nos corpos de prova obtidas por imersão nas tintas base epóxi antes, durante e depois do ensaio acelerado de degradação em Câmara úmida UV.

5.4.7.1 Medições do fator de correção para o cálculo da condutividade em 4 pontas

Na tabela 12, 13 e 14 são apresentadas as medições das larguras e dos comprimentos dos revestimentos sobre o substrato imersos nas tintas base resina epóxi de acordo com a composição da tabela 2. As distâncias entre as pontas do medidor são as mesmas apresentadas para resina acrílica. Foram medidos os valores médios das espessuras dos filmes para cada composição, por microscopia óptica, conforme já mencionado no tópico 5.4.5, exceto no substrato sem resina (virgem), em que foi utilizada a espessura do próprio corpo de prova que é 2mm.

Tabela 12: Medições realizadas sobre os substratos revestidos e virgem

	Virgem				9% de PAni/DBSA			
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4
a (mm)	27	27	19	32	30	27	29	30
d (mm)	11	11	13	10,2	20	19	18	19
Cpo	0,9429	0,9429	0,9692	0,9815	0,9692	0,9515	0,9287	0,9692

Tabela 13: Medições realizadas sobre os substratos revestidos com 19 e 30% PAni/DBSA

	19% PAni/DBSA				30% de PAni/DBSA			
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4
a (mm)	29	22	27	27	29	26	29	28
d (mm)	18	12	16	18	18	19	19	16
Cpo	0,9287	0,9429	0,9287	0,9815	0,9287	0,9682	0,9287	0,9287

Tabela 14: Medições realizadas sobre os substratos revestidos com 40% PAni/DBSA

40% PAni/DBSA				
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4
a (mm)	29	29	30	26
d (mm)	17	17	19	26
Cpo	0,9429	0,9287	0,9287	0,9692

Tabela 15: Espessura dos filmes sobre o substrato

Espessura dos Filmes sobre os substratos					
	CP Virgem	9% de PAni/DBSA	17% de PAni/DBSA	30% de PAni/DBSA	40% de PAni/DBSA
w (mm)	2	0,492	0,444	1,98E-01	1,20E-01

Da mesma forma que na medição do fator de correção para a resina acrílica, o fator de correção para resina epóxi é calculado pelo cruzamento dos dados da tabela, retirados do artigo de M. A. Green e M. W. Gunn. Na figura 38 apresenta-se a tabela retirada do artigo e os fatores de correção adotados neste trabalho.

5.4.7.2 Medição da corrente e potência pela técnica de 4 pontas

Pela técnica de 4 pontas também foram medidas as correntes, em Amperes, e o potencial, em Volts, na superfície dos revestimentos obtidos. Na tabela 16 apresentam-se os valores das medições para as 4 amostras obtidas por imersão em cada tinta base epóxi com diferentes composições de PAni/DBSA.

Tabela 16: Medições da corrente e Potencial

Composição de PAni/DBSA (%)	V (Volts)				I (A)			
	40	0,000142	0,000134	0,000149	0,000138	1,18E-05	0,00011	0,000443
30	0,000142	0,000138	0,000144	0,000137	6,22E-06	8,04E-05	6,02E-06	6,53E-07
17	0,000139	0,000139	0,00012	0,00013	3,58E-06	4,06E-06	4,62E-06	5,58E-06
9	0,000118	0,000125	0,000128	0,000095	3,4E-08	1,8E-07	2,4E-07	2,4E-07
0	0,00143	0,00145	0,00144	0,0015	2E-12	9E-12	9E-12	8E-12

Com as medições e aplicação da equação 2, foi calculada a condutividade média do revestimento em relação à proporção de PAni/DBSA na tabela 17.

Tabela 17: Condutividade do Revestimento x proporção de PAni/DBSA

Composição	Condutivida (s/cm)
40%	2,927808987
30%	0,161180472
17%	0,153504808
9%	0,003370856
0	3,43E-10

Os valores da condutividade para resina epóxi apresentaram resultados inferiores à resina acrílica, provavelmente por se tratar de uma resina mais viscosa e isololante, resultando em uma dificuldade maior durante a mistura da PAni/DBSA com a resina em se estabelecer os contatos entre as fibras. Foi plotado o gráfico na figura 54 da condutividade em função da proporção da PAni/DBSA para verificar o limiar de percolação elétrico.

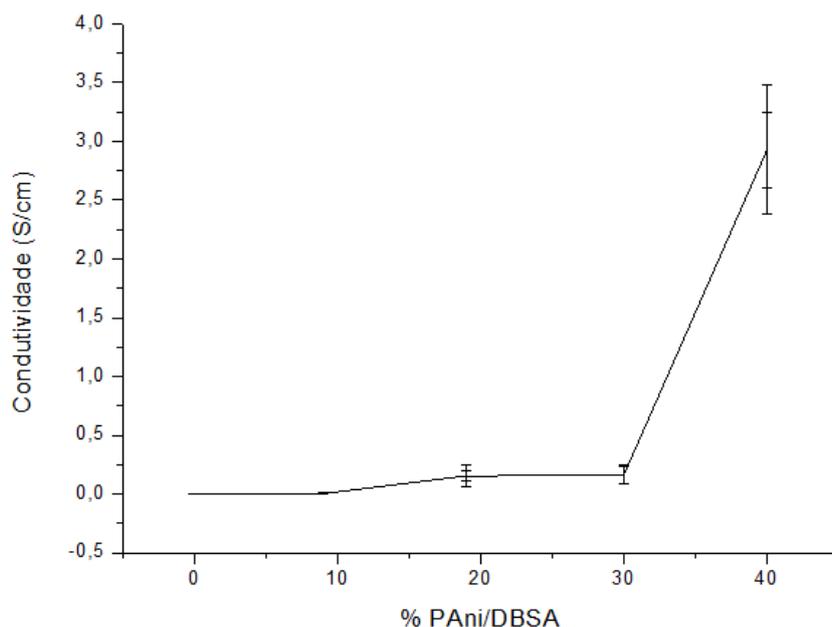


Figura 54: Condutividade das amostras em função da proporção de PAni/DBSA em resina epóxi

Nota-se um aumento da condutividade a partir de composições de 30% PAni/DBSA e do mesmo modo que a resina acrílica, o limiar percolativo foi em 30%. Isso ocorre por causa do aumento de número de contatos das fibras condutoras de PAni/DBSA para as composições superiores a 30%, facilitando a movimentação dos portadores de cargas.

A redução da viscosidade ocorre com a adição de maiores quantidades de tolueno quando se adiciona mais PANi/DBSA a mistura, isso facilita no contato dos portadores de carga e conseqüentemente na maior condutividade.

As espessuras dos revestimentos não tiveram influência tão significativa quanto à proporção da PANi/DBSA. O aumento da rugosidade ocorreu a partir dos 19% de composição de PANi/DBSA, quando as fibras começaram a se formar externamente a resina epóxi, a sobreposição das fibras, que começou em composições superiores a 30%, iniciou o limiar percolativo. Os resultados apresentaram coerência com o MEV.

A condutividade é suficiente para dispersão da eletricidade, apresentando resultados superiores a 10^{-7} S/cm para todas as proporções de PANi.

5.4.7.3 Cálculo do Expoente "t" no Limiar de Percolação Elétrica

O coeficiente angular do gráfico da figura 55, módulo de $\text{Log}(\sigma) \times \text{Log}(fc-fp)$ corresponde ao expoente t, que é o número de contatos médios entre as partículas no limiar de percolação elétrico.

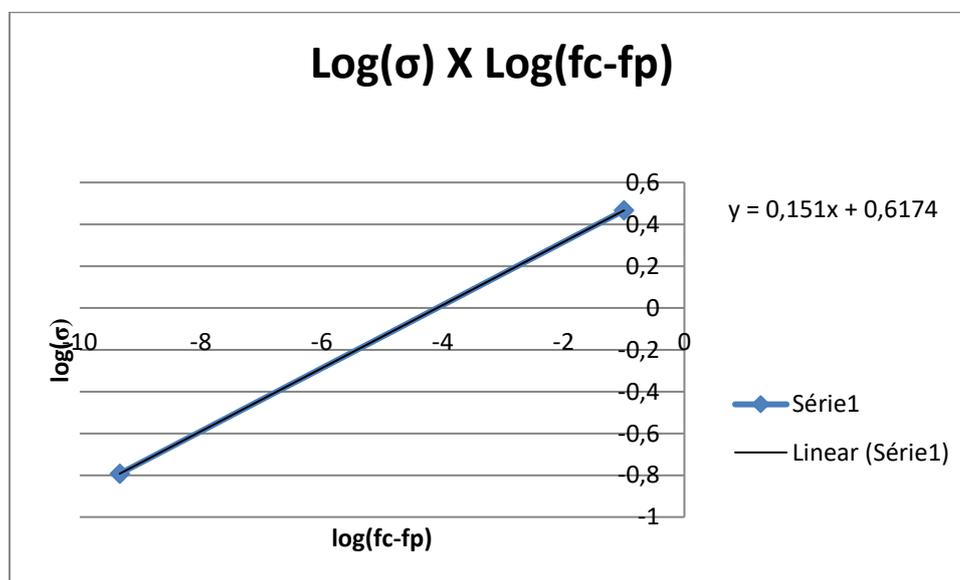


Figura 55: Limiar de Percolação elétrica e expoente "t".

O valor do expoente "t", que indica o número de contatos entre as fibras, foi de 0,151. Isso significa que o aumento no número de contatos no limiar percolativo é

muito menor que o que ocorre na resina acrílica, mais um indicativo da influência da viscosidade da resina epóxi que prejudica um aumento mais expressivo no número de contatos entre as fibras. .

5.4.7.4 Análise da Condutividade em 4 Pontas das amostras após ensaio de degradação.

Os corpos de prova foram encaminhadas a uma Câmara QUV, onde ficaram expostas à radiação UV durante 1000 horas, de acordo com a norma ASTM G154-12a e inspecionadas em três intervalos de tempo 250, 500 e 1000 horas semelhantes aos corpos de prova imersos nas tintas base acrílica.

A figura 56 apresenta à medida da condutividade nos corpos de prova expostos a radiação UV e em corpos de prova que não sofreram ensaios degradativos para comparação dos resultados.

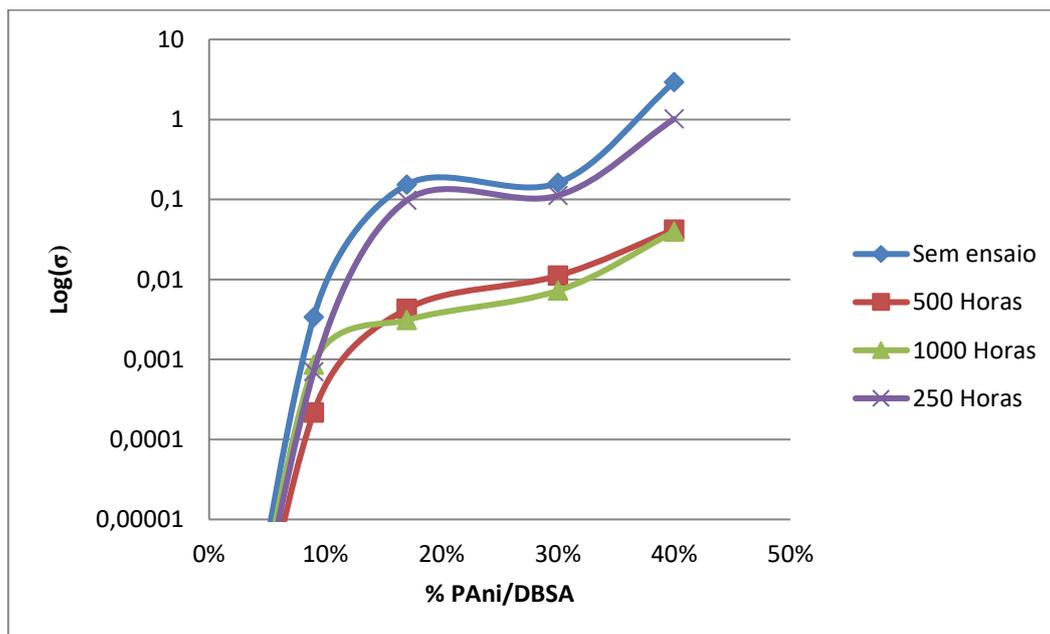


Figura 56: Condutividade das amostras para diferentes composições de PANi/DBSA: a) todos os intervalos da câmara UV b) sem ensaio c) ensaio de 250 horas d) ensaio de 500 horas e) Ensaio de 1000 horas

A exposição reduziu a condutividade dos revestimentos em todos os intervalos de tempo analisados; sendo mais efetivo nos intervalos de 0 a 500 horas para todas as composições de PANi/DBSA. Isso ocorre, provavelmente, pelo fato da resina epóxi ser

menos resistente a degradação UV que a resina acrílica, onde a redução mais expressiva da condutividade ocorreu após 1000 horas de ensaio.

Entre 500 a 1000 horas não ocorreu uma redução mais expressiva da condutividade, muito pelo fato dessa redução ter reduzido de forma demasiada nos intervalos entre 0 a 500 horas.

Na tabela 18 são apresentados os dados da figura 57.

Tabela 18: Condutividades no ensaio acelerado

	Sem Ensaio	250 Horas	500 horas	1000 horas
Composição	Condutivida (s/cm)	Condutivida (s/cm)	Condutivida (s/cm)	Condutivida (s/cm)
40%	2,927808987	1,014915236	0,041962709	0,039421793
30%	0,161180472	0,111770259	0,011112384	0,007225961
17%	0,153504808	0,097088635	0,004267438	0,003093268
9%	0,003370856	0,000697895	0,000216309	8,54E-04
0	3,43E-10	3,43E-10	3,43E-10	3,43E-10

A análise da tabela demonstra que todas as amostras apresentaram uma redução na condutividade após mil horas de ensaios, sendo que entre 500 e 1000 horas não foi apresentada uma redução expressiva nos valores da condutividade.

As médias das condutividades apresentadas pelas amostras, mesmo após 1000 horas de ensaio, permanecem sendo suficientes para dispersão da carga estática superficial do polímero ABS isolante sendo os efeitos degradativos insuficientes para descaracterização das diretrizes da pesquisa.

Comparando com outros trabalhos, Mitzakoff S e De Paoli (1999) obtiveram resultados satisfatórios em sua pesquisa com matriz polimérica direta preenchida com polianilina, mas utilizaram diferentes matrizes poliméricas. Os valores de condutividade em seu trabalho, na faixa de 10^{-7} S/cm para misturas contendo apenas 5% de polianilina. Materiais com condutividade nesta faixa são usados para a produção de peças plásticas capazes de dissipar a eletricidade eletrostática. [59]

Outro trabalho, com fibras curtas de sílica amorfa revestida com polipirrole (PPy-ASF), atingiu uma camada condutora na superfície ASF, responsável pela condutividade elétrica de 0,32 S/cm, semelhante à encontrada para o PPy puro. [60]

Negro de fumo quando usado como carga de matriz polimérica mostrou condutividades proximais de 10^{-3}S/cm . [61]

Os resultados do trabalho proposto com revestimento foram muito promissores em comparação com outros trabalhos para ambas as resinas

5.4.7.5 Cálculo do Expoente "t" no limiar de percolação elétrico para as amostras expostas ao ensaio acelerado de degradação.

Os coeficientes angulares da figura 57, módulo de $\text{Log}(\sigma) \times \text{Log}(fc-fp)$, correspondem ao expoente "t" e foram calculados para as amostras não submetidas e submetidas à câmara ultravioleta.

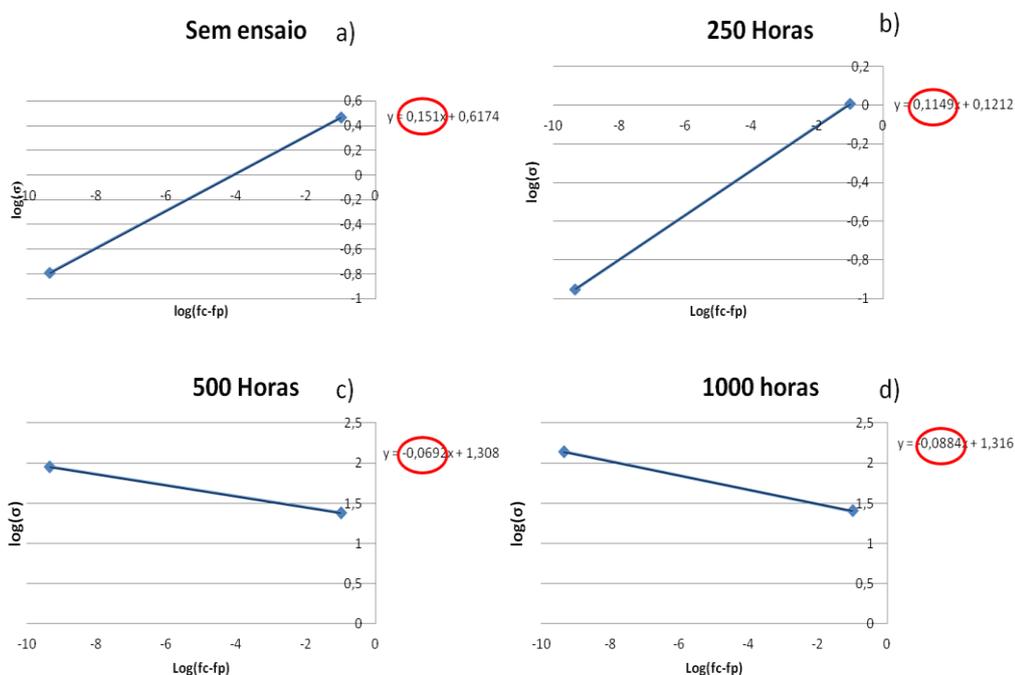


Figura 57: Expoente t para; a) 0 hora de exposição; b) 250 horas de exposição; c) 500 horas de exposição; d) mil horas de exposição.

Na figura 57 são apresentados os expoentes "t" para diferentes tempos de exposição à degradação UV. Como pode ser notado, o número de contatos das fibras de PANi/DBSA reduziu para o ensaio até 500 horas de exposição, o que pode ser averiguado pela redução nas características condutoras dessas tintas. Isso pode estar relacionado também com uma redução dos portadores de cargas e também com a redução do número de contatos entre as fibras de PANi devido aos processos

degradativos. Os valores dos expoentes "t" do ensaio de 0 hora e 250 horas não apresentaram uma diferença significativa.

5.4.8 Conclusões Parciais

- Não foi possível averiguar se houve ligação química entre a PANi/DBSA e a resina epóxi devido à sobreposição das bandas de energia na análise de FTIR.
- Com o aumento da quantidade de PANi/DBSA nas tintas, aumentou a quantidade de fibras de PANi/DBSA sobre o substrato e a rugosidade e, em contrapartida, reduziu a espessura dos filmes. A redução foi mais efetiva que na resina acrílica devido à menor viscosidade da resina, que teve uma redução expressiva com a adição de tolueno.
- O Limiar Percolativo ficou entre 30 a 40% de PANi/DBSA, quando houve um aumento brusco da condutividade.
- As tintas apresentaram um ruptura adesiva e coesiva nas composições de 30 e 40% de PANi/DBSA para o ensaio de adesão *pull-off*. Já na avaliação da resistência ao impacto, todas as tintas apresentaram bons resultados, sendo necessário a ruptura do substrato polimérico para causar danos à tinta.
- O Efeito de degradação na condutividade foi maior nos intervalos de tempo de 0 a 500 horas em exposição à câmara de Fluorescência Ultravioleta. Ocorreu principalmente por causa da baixa resistência a UV da resina epóxi monocomponente.
- Com mais de 30%, as amostras apresentaram um aumento expressivo de condutividade, indicando o limiar de percolação elétrico.

6. Conclusões

Na avaliação das misturas por FTIR ambas as tintas, PAni/DBSA base acrílica e epóxi, apresentaram um espectro mais próximo das características da resina, porém com os picos da PAni/DBSA. Devido ao fato de ambas as tintas possuírem bandas que se sobrepõe as bandas da resina virgem não dá para afirmar com clareza se houve formação de novas ligações.

Ambas as resinas apresentaram um aumento da rugosidade na medida em que se adicionou mais PAni/DBSA na composição das tintas, isso está relacionado formação de fibras de PAni/DBSA externo a solução da resina como constatado na imagem do MEV. Isso começa a ocorrer a partir dos 20% de PAni/DBSA nas composições e se estabiliza aos 30%.

Aos 30% as fibras já estão bem distribuídas ao longo do substrato, conforme o MEV e EDS, indicando a razão pelo aumento da condutividade nessa composição. As espessuras dos filmes, para questão de análise da condutividade não tiveram uma influência significativa, assim como a rugosidade dos filmes.

As condutividades apresentaram bons resultados para ambas as resinas quando comparado a outros trabalhos em que se utilizou polipirrol e negro de fumo enxertados na matriz polimérica isolante, e mesmo com os efeitos da degradação, ambas as resinas continuaram com valores eficientes de condutividade para dispersão da eletricidade estática e blindagem eletrostática. As tintas produzidas com resina acrílica apresentam melhores resultados de condutividade que as com resina epóxi, por ser menos viscosa e facilitar a diluição de PAni/DBSA durante a mistura.

A degradação teve maior influência nas tintas base acrílica com maiores composições de PAni/DBSA, devido a presença de fibras externas a resina, fazendo com que o ataque degradativo fosse mais eficiente nas fibras que não estavam protegidas, mesmo com ataque de 1000 horas as condutividades continuaram eficientes. Já na epóxi, 500 horas foi o suficiente para degradação pelo fato dessa resina ser menos resistente a radiação UV.

Ambos os revestimentos apresentaram resultados satisfatórios à resistência ao impacto e na adesão das tintas, as misturas maiores que 40% de Pani/DBSA na resina acrílica fizeram com que a falha adesiva da tinta passasse a ser coesiva. Já no epóxi a falha adesiva e coesiva se dá com mais de 30% de PANi/DBSA na mistura. Isso mostra que o excesso de tolueno trás uma certa falta de coesividade da tinta, porem auxilia criando microporos no ABS para adesão ao substrato.

Os resultados demonstraram a possibilidade de aplicação destes revestimentos para substratos isolantes, como o ABS, para dispersão da energia estática e blindagem eletrostática. Tendo como principal vantagem o fato de não reduzir as propriedades mecânicas dos materiais acabados diferentemente de quando ocorre o enxerto de cargas condutoras diretamente na matriz isolante polimérica quando processada.

7. Trabalhos Futuros

- Avaliação da condutividade após a diluição das tintas depois da adição da PANi/DBSA para padronizar a viscosidade e obter a mesmas espessuras para diferentes composições;
- Utilizar outras resinas para comparar resultados;
- Adicionar outras cargas condutoras para verificar a eficiência da dispersão e blindagem eletrostática;
- Buscar outro solvente menos nocivo que o tolueno para diluição do polímero condutor nas resinas;

Bibliografia

- [1] Ramos J. B., *“Obtenção e Caracterização de Revestimentos Protetores a Base de Silanos e Sua Ação Combinada com Tintas na Proteção do Aço-Carbono”*, UFRGS, Porto Alegre, 2009.
- [2] Vicente Gentil, *Corrosão*, 3º. LTC, São Paulo, 1998.
- [3] S.-C. D. O. Santos, *“Formulação e Ensaio de Tintas com Base na Tecnologia de Ferrugem Protetora para Emprego em Ambiente Antártico”*, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- [4] CARDOSO, R., *“Pintura para Metais como Proteção Anticorrosiva. Rede de Tecnologia e Inovação do Rio de Janeiro”*. REDETEC, Rio de Janeiro, 2013.
- [5] B. M. E. Mendes L., *Introdução a Polímeros*, vol. 1. São Paulo: LTC, 2007.
- [6] B. dos S. Rosa, *“Estrutura e Propriedades de Misturas Poliuretano Termoplástico com Aditivos Condutores”*, UFSC, Florianópolis, 2014.
- [7] S. D. A. da S. Ramôa, *“Preparação e Caracterização de Compósitos de Poliuretano Termoplástico com Negro de Fumo Condutor e Nanotubos de Carbono”*, UFSC, Florianópolis, 2011.
- [8] C. R. Martins e M.-A. De Paoli, *“Antistatic Thermoplastic Blend of Polyaniline and Polystyrene Prepared in a Double-Screw Extruder”*, *Eur. Polym. J.*, vol. 41, nº 12, p. 2867–2873, dez. 2005.
- [9] S. M. Yang e H. L. Lee, *“The Conductivity and Morphology of The Blend of Polyaniline and Water Based Polyurethane”*, *Synth. Met.*, vol. 102, nº 1, p. 1226–1227, 1999.
- [10] A. Aravanis, *“Análise comparativa da eficiência da Polianilina na Tinta para Proteção Contra Corrosão e Uso Industrial”*, UFRGS, Porto Alegre, 2014.
- [11] C. Gnecco, F. Fernandes, e R. Mariano, *“Tratamento de superfície e pintura”*, IBS/SBCA, Rio de Janeiro, 2003.
- [12] Cristovan, Fernando Henrique, *“Preparação e Caracterização de Blendas de PAni/ABS”*, UFScar, São Paulo, 2009.
- [13] Paoli, M. A.; Menescal, R. K., *“Polímeros Orgânicos Condutores de Correntes Elétricas: Uma Revisão”*, vol. 9. Química Nova, 1986.
- [14] Mitzakoff S.; Paoli M., *“Blendas de Polianilina e Plásticos de Engenharia.”*, Unicamp, São Paulo, 1997.
- [15] CALISTER, W. D., *Ciências e Engenharia dos Materiais uma Introdução*, vol. 7º. LTC, 2007.
- [16] MATTOSO L. H. C., *“Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades”*, vol. 19, nº Química Nova, 1996.
- [17] Meneguzzi A., *“Eletrosíntese de Filmes de Polímeros a partir de Naftilaminas Substituídas sobre Metais Oxidáveis e Síntese Química. Aplicação na Proteção Contra a Corrosão”*, UFRGS, Porto Alegre, 2000.
- [18] Palaniappan, S., and Devi, S.L., *“Thermal stability and structure of electroactive polyanilinefluoroboric acid-dodecylhydrogensulfate salt.”*, nº Polym. Degrad. Stab. 91, p. 2415–2422, 2006.
- [19] L. B. Valdes, *“Proc. Instn Radio Engrs.”*, <http://www.nobelprize.org/>, 2016. [Online]. Available at:

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/index.html.
[Acessado: 09-ago-2016].

- [20] Bhadra S, Singha NK, Khastgir D, "Dual functionality of PTSA as electrolyte and dopant in the electrochemical synthesis of polyaniline, and its effect on electrical properties", *n° Polym. Int.* 56, p. 919–27, 2007.
- [21] McMurry J, "Química Orgânica", vol. 2, Thomson, São Paulo, 2005.
- [22] J.E. Osterholm, Y. Cao, F. Klavetter, P., "Smith . Emulsion polymerization of aniline", *Synth Met*, vol. 55, n° Issues 2–, p. 1034–1039, 1993.
- [23] McDiamird, A. G., Epstein, J.A., "Polianilines; a novel class of conducting polymers", *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 88, p. 317–331, 1989.
- [24] Antelma, M. S., "The encyclopedia of chemical Electrode Potentials", vol. 1. New York: Plenum, 1992.
- [25] , R.; Reis, C.; de Freitas, P. S.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G.; De Paoli, M.-A., "Polímeros Condutores", *Quím. Nova Na Esc.*, vol. 11, 2000.
- [26] Joo J, Long SM, Pouget JP, Oh EJ, MacDiarmid AG, Epstein AJ., "Charge transport of the mesoscopic metallic state in partially crystalline polyanilines", *Phys Rev B*, vol. 57, p. 9567–9580, 1988.
- [27] Zibold A, Tanner DB, Ihas GG, Ishiguro T, Min YG, "Limits for metallic conductivity in conducting polymers", *Phys Rev Lett*, vol. 78, n° Et. al, p. 3915, 1997.
- [28] Focke W.W., Wnek G.E., "Conduction mechanisms in polyaniline (emeraldine salt)", *J Electroanal Chem*, vol. 256, p. 343–352, 1998.
- [29] H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, J.I. Kroschwitz, "Encyclopedia of polymer Science and Engineering", *Jhon Wiley and Sons*, vol. 2°. New York, 1985.
- [30] Silva, M. J. D., "Preparação e Caracterização Elétrica do Compósito de Poliuretano/Negro de Fumo", Universidade Estadual Paulista-Ilha Solteira, São Paulo, 2009.
- [31] STRÜMLER R., GLATZ-REICHENBACH, J., "Conducting Polymer Composites", *J Electroceram*, vol. 3, p. 329–346, 1999.
- [32] HE, L. Tjong, S. C., "Low percolation threshold of graphene/polymer composites prepared by solvothermal reduction of graphene oxide in the polymer solution", *Nanoscale Res Lett*, vol. 8, p. 132–133, 2013.
- [33] Jhons Mcains. "Polymer Blends and alloys". University New York, New York 1993.
- [34] CARVALHO, C., "Reciclagem Primária do ABS; Propriedades mecânica, Térmicas e Reológicas", UESC, 2009.
- [35] YANG, Shuyng, Castilleja, Jose; BARRERAB, E; LOZANO, Karen, "Thermal analyses of an acrylonitrile-butadiene-styrene /SWNT Composite polymer Degradation and stability", vol. 83, p. 383–388, 2004.
- [36] Selin. N, "Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona", Unicamp, Campinas, 2012.
- [37] GUEDES, B., FILKAUSKAS, M. E, "O plástico", vol. 1. 1986.
- [38] Pei-Chi Yen, "Improved ABS plastic activating treatment for electroless copper plating", *Polymer*, vol. 36, n° 17, p. 3399–3400.
- [39] ALBUQUERQUE J. A C, "O Plástico na Prática", vol. 1. São Paulo: Sagma, 1990.

- [40] FAZENDA, J. M. R., "*Tintas: ciência e tecnologia*", São Paulo: Blucher 4 Ed. (1999)
- [41] ANGHINETTI, I. C. B., "TINTAS, SUAS PROPRIEDADES E APLICAÇÕES IMOBILIÁRIAS", UFMG, Belo Horizonte, 2012.
- [42] Verges, G., "*Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas*", USP, São Paulo, 2011.
- [43] Instrutherm Instrumentos de medição digital, "*Manual de Instruções Rugosímetro de superfície digital modelo RP-200*". Instrutherm, 2016.
- [44] J. Gonçalves, "*Estudo da influência de nanotubos de carbono nas propriedades de revestimentos de poliuretano*", USP, São Paulo, 2013.
- [45] Kim, J. Kwon, S. Ihm, D., "*Synthesis and Characterization of organic Soluble polyaniline prepared by one-step emulsion polymerization*", *Curr. Appl. Phys.*, vol. 7, n° Elsevier, p. 205–210, dez. 2006.
- [46] Almeida, F., "*Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril*", Dissertação, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.
- [47] ASTM International, "ASTM D2794-93", 2004.
- [48] L. B. Valdes, "*Proc. Instn Radio Engrs*", vol. 42, p. 420, 1954.
- [49] M. G. Buehler, W. Shockley, and G. L. Pearson, "*Appl. Phys. Lett.*", 1964, vol. 5, p. 228.
- [50] M. A. GREEN and M. W. GUNN, "*Solid state electronics*", *FOUR POINT PROBE HALL Eff. Resist. Meas. Semicond.*, vol. 15, n° Pergamon Press, p. 577–585, jul. 1972.
- [51] ASTM International, "ASTMG154 - 12a".
- [52] Joyce Rodrigues de Araujo, "*Preparação de Biomicrofibras Vegetais Condutoras e Aplicação como Agente Antiestático em Poliamida-6*", Unicamp, Campinas, 2012.
- [53] A.R.A Schettini, R.C.D. Peres, B.G. Soares., "*Synthesis of polyaniline/camphor sulfonic acid in formic acid medium and their blend with polyamide-6 by in situ polymerization*", n° 159, p. 1491–1495, 2009.
- [54] Srinivasan Palianappan, Chellachamy Amarnath, "*A novel Polyaniline-meleicacid-dodecylhydrogensulfate salt: Soluble Polyaniline Powder*", vol. 66, p. 1741–1748, out. 2006.
- [55] John Mc Murry, "*Química Orgânica*", 1° ed, vol. 1. São Paulo, Cengage Learning, 2005.
- [56] Q. Zhang, H. Jin, X. Wang, X. Ping., "*Morphology of Conductive Blend Fibers of polyaniline and polyamida-11*", *Synth. Met.*, vol. 123, n° Synth. Met., p. 481–485, 2001.
- [57] Alessandra Fiorini Baldissera, "*Desenvolvimento de Tinta antifouling não-convencional para proteção de embarcações e estruturas metálicas*", UFRGS, Porto Alegre, 2008.
- [58] Patrini D. Galiani; José A. Malmonge; Daniela P. dos Santos; Luiz F. Malmonge, "*Compósitos de borracha natural com polianilina*", *Polímeros*, vol. 17, n° Scielo, jun. 2017.
- [59] Mitzakoff, S. & De Paoli, M. A.(1999). Blends of Polyaniline and Engineering Plastic. *European polymer Journaul*, 35(10), 1791-1798. doi:10.1016/S0014-3057(98)00279-1

- [60] Merlini, C., Rosa, B. S., Müller, D., Ecco, L. G., Ramôa, S.D.A.S., & Barra, G. M.O. (2012). Polypyrrole Nanoparticles Coated Amorphous Short Silica Fibers: Synthesis and characterization. *Polymer Testing*, 31(08), 971-977.
- [61] Paulo Vinícius Rebeque, Cicero Rafael Cena, Haroldo Naoyuki Nagashima, José Malmonge, A., & Kanda, D. H. F.. (2019). Analysis of the Electrical Conduction in Percolative Nanocomposites Based on Castor-Oil Polyurethane with Carbon Black and Activated Carbon Nanopowder. *Polymer Composites*, 40(01), 7-15. doi:10.1002/pc.24588.