

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

Gabriel Reis Lamas

Caracterização espectroscópica de eletrólitos compósitos de poli(óxido de etileno) e triflato de sódio com adição de nanofibras de polianilina

Juiz de Fora
2026

Gabriel Reis Lamas

Caracterização espectroscópica de eletrólitos compósitos de poli(óxido de etileno) e triflato de sódio com adição de nanofibras de polianilina

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Celly Mieke Izumi Shinohara

Juiz de Fora
2026

Ficha catalográfica elaborada através do Modelo Latex do CDC da UFJF com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Lamas, Gabriel Reis.

Caracterização espectroscópica de eletrólitos compósitos de poli(óxido de etileno) e triflato de sódio com adição de nanofibras de polianilina / Gabriel Reis Lamas. – 2026.

44 f. : il.

Orientadora: Celly Mieko Izumi Shinohara

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Curso de Bacharelado em Química, 2026.

1. Baterias de íon sódio. 2. Polianilina. 3. Espectroscopia vibracional. I. Izumi, Celly M. S., orient. II. Título.

Gabriel Reis Lamas

Caracterização espectroscópica de eletrólitos compósitos de poli(óxido de etileno) e triflato de sódio com adição de nanofibras de polianilina

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Aprovada em 29 de janeiro de 2026

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Celly Mieko Izumi Shinohara - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dra. Gabriela de Paula Oliveira
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico este trabalho aos meus pais, minha irmã e meus amigos mais próximos, pelo carinho, apoio e por tanto me ouvir reclamar

AGRADECIMENTOS

À Profa. Celly M. S. Izumi pela orientação, paciência e auxílio sempre que foi necessário durante a execução do projeto.

Ao Prof. Wagner A. Alves pela parceria e por me introduzir à espectroscopia e à química de baterias.

Aos amigos do CAp: Rena, Sofia, Fernando, Isa e Diogo pela amizade de tantos anos que perdurou mesmo com a distância.

Aos meus amigos mais próximos da Química: Guilherme, João Otávio, Pedro, Ramon, Luiza, Fayer, Gustavo e Duda pela amizade, por todos os ótimos momentos que compartilhamos nesses quatro anos e por tanto me aturarem desabafar.

Aos amigos da Física: Miguel, Gabriel, Vidal, Alberto, Venâncio, Marcos e Álvaro pela amizade, as saídas e todas as discussões sobre definições formais de pães e bolos.

Aos amigos do GEDUQ: Felipe, Cauã, Carlos e Augusto pela amizade e a grande hospitalidade sempre que passei pelo laboratório para desestressar e conversar sobre qualquer coisa.

Aos colegas do NEEM: Camille, Gabriel, Gabi, Gustavo, João Pedro I, João Pedro II, Julliana, Marco Antônio, Mariana, Olívia, Patrick, Sanne e Thaís. Ao Patrick pela parceria e por me dar as instruções necessárias para a análise de TG.

À Marina e Yuri do LEO pelas paciência e solicitude, realizando as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica e me ajudando no corte dos filmes.

Ao Wallace do NUPIS por ter me auxiliado em diversos momentos desde a disciplina de Projetos I sobre a teoria e interpretação de espectros de impedância.

Aos colegas do LabNano: Rafael e Linus pela ajuda em diversos momentos durante a tomada dos espectros e preparo dos filmes. Agradeço ao Rafael especialmente por ter me instruído na utilização do Vertex também.

Ao Gabriel Fayer e à Noelle pelo auxílio na utilização do espectrômetro UV-VIS do NUPEQ e pelo empréstimo de algumas cubetas para a realização das medidas.

A todas as demais pessoas incríveis que eu conheci durante a graduação.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação.

Aos meus pais, minha irmã e minha família próxima pelo carinho, apoio e incentivo para que eu corresse atrás dos meus sonhos.

“Para se ser feliz até um certo ponto é preciso ter-se sofrido até esse mesmo ponto.” (Edgar Allan Poe)

RESUMO

Eletrólitos poliméricos se apresentam como uma alternativa mais segura para a aplicação em baterias recarregáveis de sódio, comparados aos sistemas em líquidos orgânicos. No entanto, estes eletrólitos ainda apresentam baixas condutividades iônicas à temperatura ambiente, necessitando, então, de dopagem ou outros aditivos para uma melhor performance eletroquímica. Assim, o objetivo deste trabalho é caracterizar espectroscopicamente um novo eletrólito de poli(óxido de polietileno) (PEO) e triflato de sódio (NaOTf) com adição de nanofibras de polianilina na sua composição, como uma possível forma de aumentar a condutividade iônica, devido a alta constante dielétrica da polianilina. As nanofibras de polianilina foram preparadas por meio do método de mistura rápida, utilizando o HCl como ácido dopante. Os eletrólitos poliméricos de PEO:NaOTf 60:1 e 40:1 foram preparados pelo método de *solution casting*, variando a porcentagem em peso de nanofibras de PANI adicionadas à mistura para a preparação dos filmes. Os filmes de eletrólitos preparados foram caracterizados por espectroscopia Raman e de ATR no IV para determinar a associação iônica no meio sólido, por espectroscopia de impedância para determinar a condutividade iônica das membranas de eletrólitos e por análise térmica (TG) para ver a decomposição térmica dos filmes.

Palavras-chave: Baterias de íon sódio; Polianilina; Espectroscopia vibracional; Eletrólito de polímero sólido.

ABSTRACT

Solid polymer electrolytes are safer alternatives for rechargeable sodium batteries, when compared to organic liquid electrolytes. However, these electrolytes still present low ionic conductivity values at room temperature; thus, the need for doping or using different types of additives for better electrochemical performance is clear. Hence, this work aims to spectroscopically characterize a new Poly(ethylene oxide) (PEO) and sodium triflate (NaOTf) polymer electrolyte with the addition of polyaniline nanofibers. The polyaniline nanofibers were prepared using the fast mixing method, with HCl serving as the doping acid. The PEO:NaOTf 60:1 and 40:1 polymer electrolytes were prepared by solution casting, with different amounts of PANI added to each electrolyte film. The electrolyte films were characterized by Raman and ATRIR spectroscopies to determine the ionic association in the solid medium, by electronic impedance spectroscopy to measure the ionic conductivity of each electrolyte membrane and by thermal analysis (TG) to determine the thermal stability of the electrolytes.

Keywords: Sodium-ion batteries; Polyaniline; Vibrational spectroscopy; Solid polymer electrolyte.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Fórmula estrutural dos componentes dos eletrólitos	15
Figura 2	– Diferentes formas da polianilina	16
Figura 3	– Registro fotográfico do processo de síntese química das nanofibras de polianilina	18
Figura 4	– Sólido de nanofibras de PANI-EB recolhido antes da secagem	19
Figura 5	– Fotografias dos eletrólitos preparados: (a) filme completo preparado pela deposição nas placas de petri armazenados em sacos plásticos	20
Figura 6	– Sistema de eletrodos bloqueadores de inox utilizado para análise de impedância	22
Figura 7	– Imagens de MEV das nanofibras de PANI	23
Figura 8	– Registros fotográficos do preparo dos eletrólitos	25
Figura 9	– (a) Espectros Raman do filme $\xi'15$ utilizando o feixe de comprimento de onda de 633 nm; (b) Imagem de microscopia feita no espectrômetro SENTERRA com magnificação de 50x.	26
Figura 10	– Espectros Raman dos filmes de eletrólitos utilizando a linha de excitação de 1064 nm	27
Figura 11	– Espectros Raman dos eletrólitos contendo DMF e comparação com os demais filmes com proporção próxima de PANI	28
Figura 12	– Espectros de ATR no IV dos eletrólitos PEO:NaOTf:PANI na região do modo $\nu_s(\text{SO}_3)$ do ânion triflato	29
Figura 13	– Espectros de ATR no IV dos eletrólitos PEO:NaOTf:PANI na região do modo $\delta_s(\text{CF}_3)$ do ânion triflato	30
Figura 14	– Espectros de ATR no IV dos eletrólitos PEO:NaOTf:PANI na região do modo $\delta_s(\text{SO}_3)$ do ânion triflato	31
Figura 15	– Espectros de ATR no IV dos eletrólitos PEO:NaOTf:PANI na região do modo $\rho(\text{CH}_2)$ do PEO	32
Figura 16	– Espectros de ATR no IV dos eletrólitos PEO:NaOTf:PANI na região do modo $\nu(\text{CO})$ do PEO	33
Figura 17	– Espectros de ATR no IV dos eletrólitos PEO:NaOTf:PANI com DMF na região do modo $\nu(\text{CO})$ do PEO	34
Figura 18	– Espectros de impedância dos eletrólitos.	35
Figura 19	– Curvas termogravimétricas dos eletrólitos e seus componentes	36
Figura 20	– Curvas termogravimétricas (linhas cheias vermelha) DTG (linhas tracejadas azuis) dos componentes individuais dos eletrólitos.	37
Figura 21	– Curvas termogravimétricas (linhas cheias vermelha) DTG (linhas tracejadas azuis) dos eletrólitos	38
Figura 22	– Curvas termogravimétricas dos eletrólitos preparados com adição de DMF e comparação com os demais filmes com a mesma proporção de PANI	39

Figura 23	– Curvas termogravimétricas (linhas cheias vermelha) DTG (linhas tracejadas azuis) dos eletrólitos preparados com adição de DMF	39
Figura 24	– Espectro no UV-VIS da solução de nanofibras de PANI em DMF	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massas pesadas para o preparo dos filmes de eletrólitos	20
Tabela 2 – Dados obtidos para os eletrólitos a partir da análise via espectroscopia de impedância.	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
ATR	Reflectância total atenuada
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DTG	Derivada primeira da curva termogravimétrica
EB	Base de esmeraldina
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ES	Sal de esmeraldina
IV	Infravermelho
NaOTf	Ti fluorometanossulfonato de sódio ou triflato de sódio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NMP	<i>N</i> -metil-2-pirrolidona
PANI	Polianilina
PEO	Poli(óxido de etileno)
SPE	Eletrólito de polímero sólido (da sigla em inglês Solid polymer electrolyte)
TG	Análise termogravimétrica
UV-VIS	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

ν_s	Modo vibracional de estiramento simétrico
β	Modo vibracional de deformação angular dentro do plano
γ	Modo vibracional de deformação angular fora do plano
δ_s	Modo vibracional de deformação angular simétrica
ρ	Modo vibracional de balanço

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	ELETROLITOS DE POLÍMEROS SÓLIDOS PARA BATERIAS DE SÓDIO	14
1.2	POLIANILINA	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVOS GERAIS	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
3.1	PREPARO E DEDOPAGEM DAS NANOFIBRAS DE POLIANILINA	18
3.2	PREPARO DOS FILMES DE ELETROLITOS	19
3.2.1	Preparo dos filmes de PEO e NaOTf com adição de polianilina	19
3.2.2	Preparo dos filmes com adição de DMF	20
3.3	ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	21
3.4	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS	21
3.5	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E DE ATR NO IV	21
3.6	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	21
3.7	ANÁLISE TÉRMICA DOS FILMES	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA	23
4.2	PREPARO DOS FILMES DE ELETROLITOS	23
4.3	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS FILMES DE ELETROLITOS	26
4.3.1	Espectros Raman dos filmes de eletrólitos	26
4.3.2	Espectros de ATR no IV dos filmes de eletrólitos	28
4.3.2.1	<i>Análise das bandas vibracionais do ânion triflato</i>	28
4.3.2.2	<i>Análise das bandas vibracionais do PEO</i>	31
4.3.2.3	<i>Caracterização espectroscópica dos filmes PEO:NaOTf:PANI empregando o solvente DMF</i>	33
4.4	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO VIA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	34
4.5	ANÁLISES TÉRMICAS	36
5	CONCLUSÃO	40
	REFERÊNCIAS	41
	APÊNDICE A – Cálculo da concentração da solução de PANI-EB em DMF	44

1 INTRODUÇÃO

Aqui é apresentada a fundamentação para a elaboração deste trabalho.

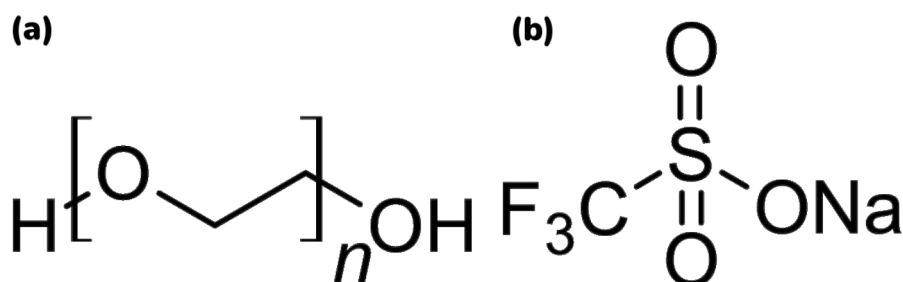
1.1 ELETRÓLITOS DE POLÍMEROS SÓLIDOS PARA BATERIAS DE SÓDIO

Baterias recarregáveis de íon sódio se mostram como uma alternativa para a tecnologia atual de íon lítio, devido à maior disponibilidade de sódio na crosta terrestre (PALOMARES *et al.* 2012). Entretanto, eletrólitos de sódio em solução, que utilizam principalmente líquidos orgânicos, possuem alguns problemas como inflamabilidade, alta formação de dendritos e possibilidade de explosão (LI, Z.-Y. *et al.* 2023). Dessa forma, eletrólitos sólidos se apresentam como uma alternativa mais segura.

Os tipos de eletrólitos mais estudados atualmente se dividem em três categorias: eletrólitos de sólidos inorgânicos, eletrólitos de polímeros sólidos e eletrólitos de polímeros compósitos. Destes três grupos, os eletrólitos de polímeros sólidos (SPEs) apresentam vantagens como a facilidade de síntese e alta flexibilidade; entretanto, a maioria dos materiais poliméricos estudados apresenta semicristalinidade à temperatura ambiente, o que limita a condutividade iônica dos íons sódio no meio, que só se dá pela interação de Na e de grupos polares (como $-O-$, $=O$, $-N-$, etc.) nas partes amorfas do meio sólido. (GAO *et al.* 2023)

Dentre os polímeros mais pesquisados, destaca-se o poli(óxido de etileno) (PEO) (Figura 1-(a)) que, além de possuir uma boa flexibilidade mecânica e ser capaz de dissolver muitos sais de sódio (GAO *et al.* 2023), também não é tóxico, o que contribui para a química verde no desenvolvimento dos eletrólitos. A grande desvantagem do PEO se dá pelo fato de os sistemas que o utilizaram terem atingido condutividades satisfatórias apenas em temperaturas altas. Ma e colaboradores desenvolveram um SPE à base de PEO e (fluorosulfonil)(n-nonafluorobutanossulfonil)imida de sódio (NaFNSFI) de síntese simples, boa estabilidade térmica e anódica e alta condutividade iônica de $3,36 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ na temperatura de 80°C (MA *et al.* 2017). Chauhan e colaboradores estudaram o efeito da dispersão de NaAlO_2 como aditivo no eletrólito PEO- NaClO_4 . O eletrólito sem aditivo apresentou condutividade máxima de $1,6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à temperatura ambiente, aumentando para $7,4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ com adição de 5% em peso do aditivo, a 30°C (CHAUHAN *et al.* 2021). Os valores considerados aceitáveis para eletrólitos sólidos estão na ordem de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (GAO *et al.* 2023), que são uma ordem de grandeza inferiores aos valores encontrados nos eletrólitos em líquidos orgânicos de baterias de lítio ($>10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) (MORITA *et al.* 1998).

Figura 1 - Fórmula estrutural dos componentes dos eletrólitos: (a) Poli(óxido de etileno); (b) Triflato de sódio.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

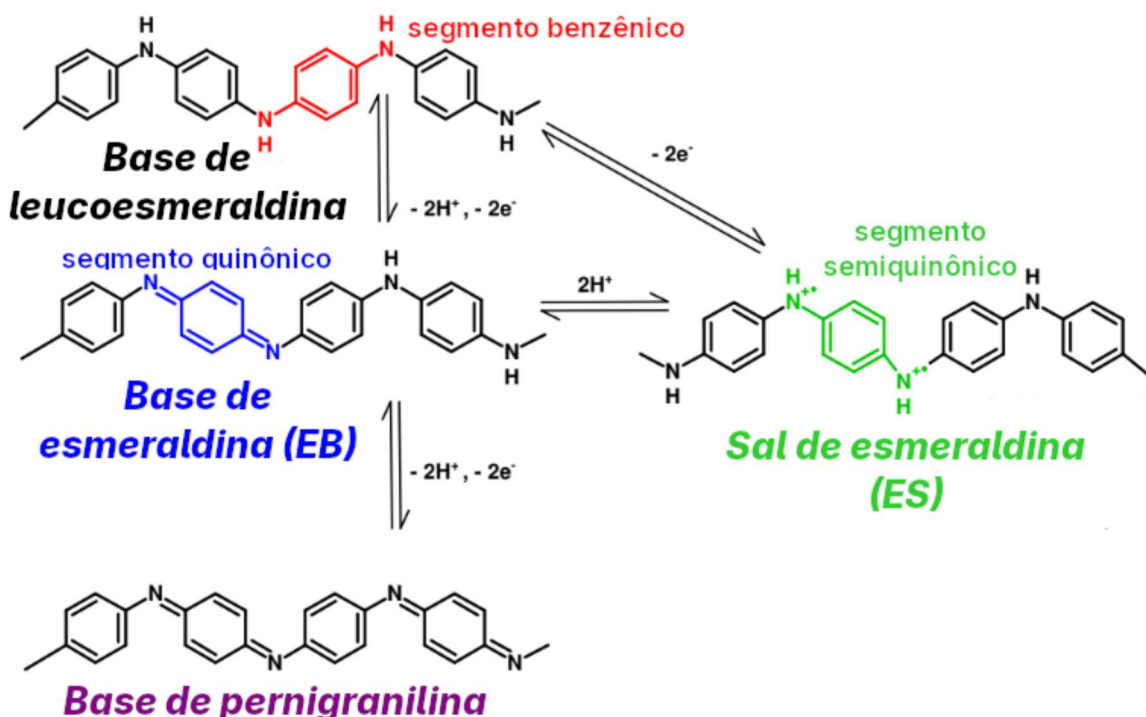
Outro fator importante na elaboração de eletrólitos sólidos é a escolha do sal de sódio utilizado. Nesse cenário, triflato de sódio ($\text{NaCF}_3\text{SO}_3 = \text{NaOTf}$) (Figura 1-(b)) apresenta-se como uma boa escolha, principalmente pelo fato de estar disponível comercialmente em altas purezas e de possuir menor toxicidade comparado a outros sais como NaClO_4 , que também possuem amplo estudo. Rhodes e Frech já investigaram o eletrólito PEO- NaOTf por meio da espectroscopia Raman e no IV e esses pesquisadores observaram que, quando o sal de sódio estava em concentração bem menor (proporção de 80:1 até 50:1 PEO: NaOTf) o sistema era caracterizado principalmente por íons espectroscopicamente livres e pares iônicos (RHODES; FRECH, 1999). Por mais que a caracterização eletroquímica não tenha sido feita, sabe-se que a presença de pares iônicos é prejudicial à condutividade iônica e esse é um problema presente em outros sistemas de eletrólitos que apresentam o ânion triflato, como as soluções eletrolíticas de triflato de magnésio (NGUYEN *et al.* 2020; YANG, Y. *et al.* 2019). Dessa forma, um aditivo com alta constante dielétrica pode ser capaz de aumentar a condutividade desse eletrólito, aumentando a concentração de íons espectroscopicamente livres. Para esse fim, foi pensado em adicionar polianilina a este eletrólito.

1.2 POLIANILINA

A polianilina (PANI) é um polímero condutor com extensa pesquisa devido às suas características que incluem: alta condutividade na forma dopada, alta eficiência coulômbica e boa estabilidade térmica, o que permite sua aplicação em diversos setores, como células solares, dispositivos anticorrosão e baterias recarregáveis (BABEL; LAL HIRAN, 2021). A PANI está presente em várias formas (Figura 2), dentre elas, a forma de sal de esmeraldina (PANI-ES) se destaca pela sua alta condutividade elétrica (BABEL; LAL HIRAN, 2021). Entretanto, a condutividade elétrica em um eletrólito sólido não é desejada, sendo necessário favorecer somente a condutividade iônica para sua aplicação (GAO *et al.* 2023). Dessa forma, o uso da forma dedopada do sal de esmeraldina, a base de esmeraldina (PANI-EB), é mais adequado. A polimerização oxidativa convencional da anilina costuma favorecer o crescimento secundário,

gerando aglomerados de polianilina. Assim, é interessante o preparo por meio da técnica de mistura rápida, que produz nanofibras de polianilina que podem ficar em suspensão em solventes como a água e isopropanol, além desta morfologia proporcionar uma maior superfície de contato (HUANG; KANER, 2004).

Figura 2 - Diferentes formas da polianilina.



Fonte: Adaptado de (IZUMI, 2006).

A respeito da aplicação de polianilina em baterias recarregáveis, Tara-Lunga-Mihali e colaboradores estudaram o efeito da adição de pequenas quantidades de PANI em um eletrólito de fosfato de tris(4-hidroxibutilacrilato), poli(éster fosfato) e triflato de lítio. Os pesquisadores prepararam membranas com diferentes quantidades de PANI, atingindo a condutividade iônica máxima de $1,05 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a 50°C para o eletrólito com 0,15% em peso de PANI, um aumento expressivo em relação à membrana sem aditivo, de condutividade $2,90 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ na mesma temperatura (TARA-LUNGA-MIHALI *et al.* 2014). Dessa forma, a adição de PANI pode ser uma forma de aumentar a condutividade dos eletrólitos sólidos de PEO, facilitando a dissociação dos sais de sódio devido à sua alta constante dielétrica (>1000) (MUNAJI; ZAINURIA; TRIWIKANTORO, 2023) e, por isso, o eletrólito PEO-NaOTf foi investigado espectroscopicamente com a sua adição.

2 OBJETIVOS

Aqui são apresentados os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparar e caracterizar os eletrólitos preparados com PEO, triflato de sódio e polianilina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Preparar as nanofibras de PANI por meio do método de mistura rápida.

Preparar filmes de eletrólitos com composição 60:1 e 40:1 de PEO e NaTf com e sem a adição de polianilina.

Caracterizar os eletrólitos espectroscopicamente por meio da espectroscopia Raman e de ATR no IV.

Caracterizar os eletrólitos por meio da espectroscopia de impedância.

Caracterizar os eletrólitos por meio de análises térmicas (TG).

Investigar o efeito da adição de polianilina nos eletrólitos.

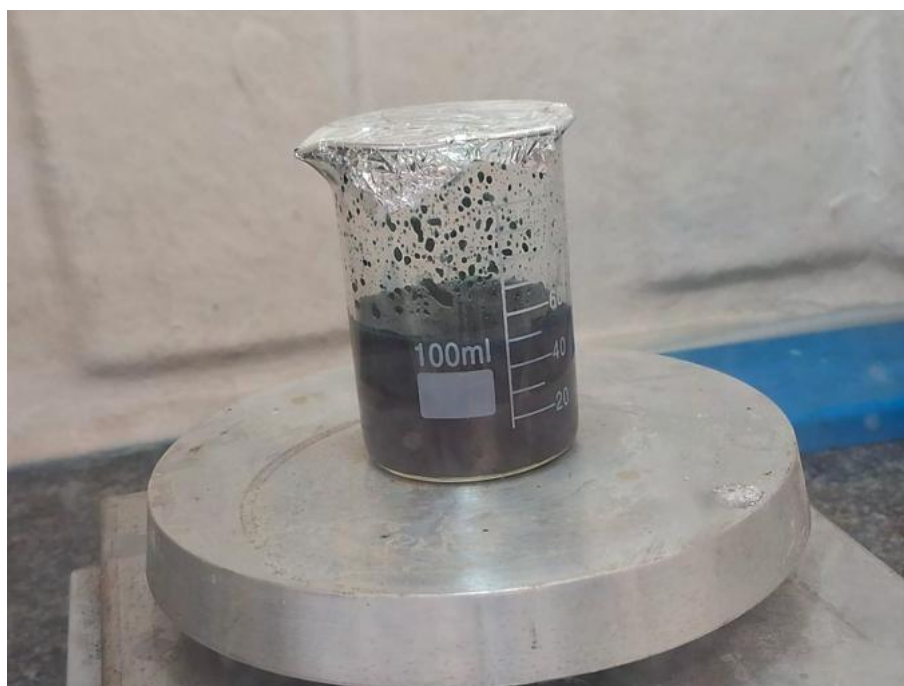
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Aqui é descrita a metodologia aplicada em cada etapa do trabalho.

3.1 PREPARO E DEDOPAGEM DAS NANOFIBRAS DE POLIANILINA

As nanofibras de PANI foram preparadas pelo método de mistura rápida, adaptado de Huang e Kaner. Para o procedimento, foram feitas duas soluções, uma de anilina $1,6 \text{ mmol L}^{-1}$ em 20 mL de HCl (1 mol L^{-1}) e outra de peróxidissulfato de amônio $6,4 \text{ mmol L}^{-1}$ no mesmo ácido (HUANG; KANER, 2004). Para gerar as nanofibras, após o preparo, a solução de anilina foi imediatamente vertida sobre a solução de peróxidissulfato, sob agitação, até o aparecimento da coloração verde, característica da ES (Figura 3). A suspensão de nanofibras obtida foi transferida para 4 tubos falcon de 10 mL para a dedopagem em EB. O restante foi transferido para um outro tubo falcon de 10 mL para a caracterização das nanofibras de ES.

Figura 1 - Registro fotográfico do processo de síntese química das nanofibras de polianilina



Fonte: Acervo pessoal (2026).

Para a dedopagem, inicialmente a suspensão contida nos tubos falcon foi centrifugada 3000 rpm por 30 min com a retirada do sobrenadante, seguida da lavagem com água, para gerar nanofibras mais estáveis (SILVA, 2023). Após isso, o procedimento foi repetido duas vezes, mas trocando a água por uma solução de NH_4OH $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Após isso, o sólido obtido foi deixado em suspensão em solução de NH_4OH 2 mol L^{-1} por três dias, sendo novamente centrifugado e

tendo seu sobrenadante retirado ao final. Por fim, o sólido foi recolhido com uma espátula e colocado em uma placa de petri para secar no dessecador (Figura 4). A suspensão de nanofibras de ES foi transferida para tubos eppendorf e foi seguido o mesmo procedimento de centrifugação e lavagem apenas com água para conferir maior estabilidade.

Figura 4 - Sólido de nanofibras de PANI-EB recolhido antes da secagem



Fonte: Acervo pessoal (2025).

3.2 PREPARO DOS FILMES DE ELETRÓLITOS

3.2.1 Preparo dos filmes de PEO e NaOTf com adição de polianilina

Os eletrólitos poliméricos foram preparados pelo método de *solution casting* descrito por Rhodes e Frech (RHODES; FRECH, 1999). PEO (Sigma-Aldrich, $M_W \sim 4 \times 10^5$) e NaOTf (Sigma-Aldrich, 98%) foram dissolvidos em quantidade estequiométrica (60:1 e 40:1 PEO:NaOTf) em acetonitrila (LiChrosolv, grau HPLC) e foram mantidos sob agitação por pelo menos 24 h. Os eletrólitos foram preparados primeiramente sem a adição de polianilina e depois com pequenas adições das nanofibras de polianilina dedopadas preparadas no item 3.1, adicionando o sólido diretamente à mistura. A proporção de polianilina adicionada foi de 0,04 e 0,15 %m/m para cada proporção de PEO e NaOTf, seguindo o procedimento adaptado de Tara-Lunga-Mihali (TARA-LUNGA-MIHALI *et al.* 2014). Após a agitação, as soluções foram dispersas em placas de petri e foram deixadas para secar na capela de 6 a 8 h para a evaporação do solvente e a formação dos filmes. Após a formação dos filmes, estes foram levados ao forno a vácuo a 50 °C por pelo menos 12 h e depois levados ao dessecador. Os filmes foram identificados por uma letra grega (representando a proporção de EO:Na, sendo ξ para a proporção 60:1 e μ para 40:1) e por um número (representando a massa de nanofibras de PANI adicionada, '04

representando 0,04% e $\mu'15$ representando 0,15%), o que pode ser verificado na Tabela 1. Todos os eletrólitos preparados são mostrados na Figura 5.

Tabela 1 – Massas pesadas para o preparo dos filmes de eletrólitos

Identificação	m_{PEO} (g)	m_{NaOTf} (g)	m_{PANI} (g)
$\xi'0$	2,0012	0,1300	0,0000
$\xi'04$	2,0011	0,1300	0,0010
$\xi'15$	2,0015	0,1313	0,0038
$\xi'DMF$	2,0004	0,1303	0,0033
$\xi'PS1$	2,0004	0,1305	$1,01 \times 10^{-5}$
$\mu'0$	2,0012	0,1953	0,0000
$\mu'04$	2,0006	0,1953	0,0015
$\mu'15$	2,0003	0,1953	0,0035

Fonte: Elaborada pelo autor (2026).

Figura 5 - Fotografias dos eletrólitos preparados: (a) filme completo preparado pela deposição nas placas de petri armazenados em sacos plásticos; (b) recorte dos filmes em discos de 25 mm para análise de impedância



Fonte: Acervo pessoal (2026).

3.2.2 Preparo dos filmes com adição de DMF

Devido à má dispersão da polianilina na mistura de PEO e NaOTf em ACN, DMF (Sigma-Aldrich, $\geq 99,8\%$) foi empregado para tentar solubilizar as nanofibras antes de sua adição. O filme intitulado $\xi'DMF$ foi feito adicionando-se 10 mL do cossolvente na mistura, enquanto que para o filme $\xi'PS1$ foi preparado uma solução dissolvendo-se 0,0523 g de PANI em DMF, deixando em repouso por duas semanas e, por fim, realizando uma filtração à vácuo

utilizando filtro millipore de 0,2 μm . O sólido recolhido foi armazenado no dessecador e da solução filtrada foram adicionados 1000 μL para o preparo do eletrólito. A concentração da solução foi calculada por meio do espectro no UV-VIS (Figura 24, Apêndice A) utilizando a absorbância em 630 nm, aproximando a absorvidade molar da PANI em DMF como sendo a mesma para NMP, calculada por Moon e colaboradores como 5500 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (IZUMI, 2006; MOON *et al.* 1993).

3.3 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia das nanofibras foi avaliada por meio da utilização de um microscópio eletrônico de varredura modelo Hitachi TM 3000 combinado com EDS (Bruker) para análise dispersiva de raios-X e um microscópio modelo Vega 3 da Tescan (República Tcheca) e operado a 20 kV. As suspensões de nanofibras foram gotejadas sobre substrato de silício e levadas ao equipamento para análise.

3.4 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS

Para estimar a concentração da solução preparada de nanofibras de EB em DMF foi utilizado um espectrômetro Shimadzu modelo UV-1800. Os espectros foram tomados na faixa de 200 a 1000 nm.

3.5 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E DE ATR NO IV

Para as medidas de Raman, os filmes de eletrólitos foram analisados pelo espectrômetro FT-Raman MultiRAM da Bruker, utilizando a linha de 1064 nm do laser de Nd:YAG. Os espectros dos filmes sem polianilina foram tirados utilizando a potência de 150 mW e resolução de 1 cm^{-1} ($\mu'0$) e 4 cm^{-1} ($\xi'0$). Os que continham PANI foram medidos com a potência do laser de 30 mW e resolução de 4 cm^{-1} . Todos os espectros foram adquiridos com 256 varreduras. O espectrômetro Raman Bruker-Senterra dispersivo também foi utilizado para caracterizar o filme $\xi'15$ utilizando o laser de 633 nm, com potência de 0,2 mW, objetiva de 50x e foram feitas 10 adições de 50 segundos cada.

Para as medidas de IV, os filmes de eletrólitos foram analisados pelo Espectrômetro FTIR Bruker Vertex 70v acoplado com diamante de platina ATR. Os espectros de absorbância foram feitos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} com 256 varreduras a 1 cm^{-1} de resolução.

3.6 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

A impedância dos filmes descritos no item 3.2 foi caracterizada por um potenciostato-galvanostato Ivium Technologies CompactStat em configuração para dois eletrodos no intervalo de frequência de 1 Hz a 1 MHz e com amplitude de 15 mV. Os filmes preparados foram

analisados pressionados entre dois eletrodos de aço inoxidável, como mostrado na Figura 6. A análise da condutividade foi feita a partir da plotagem dos diagramas de Bode, com a aproximação de que a resistência dos filmes é puramente ôhmica e a resistência medida da membrana pode ser utilizada para calcular sua condutividade iônica com a expressão abaixo (TARA-LUNGA-MIHALI *et al.* 2014):

$$\sigma = \frac{h}{R_b \cdot A}$$

Onde σ é a condutividade iônica do filmes, R_b é a resistência quando o ângulo de fase φ tende a zero no diagrama de Bode, h é a altura do filme entre os eletrodos e A é a área de contato seccional do filme medido.

Figura 6 - Sistema de eletrodos bloqueadores de inox utilizado para análise de impedância



Fonte: Acervo pessoal (2026).

3.7 ANÁLISE TÉRMICA DOS FILMES

A análise térmica dos filmes foi feita por termogravimetria/análise térmica diferencial (DTA) com o aparelho DTG-60 Shimadzu com o software TA-WS. Uma amostra de cada filme foi levada ao equipamento em cadinho de alumínio aquecendo a uma taxa de 10 °C por minuto da temperatura ambiente até atingir 550 °C sob atmosfera de N₂, com fluxo de gás de 50 mL/min. Os parâmetros para análise foram retirados do trabalho feito por Ma e colaboradores do eletrólito PEO:NaFNSFI (MA *et al.* 2017).

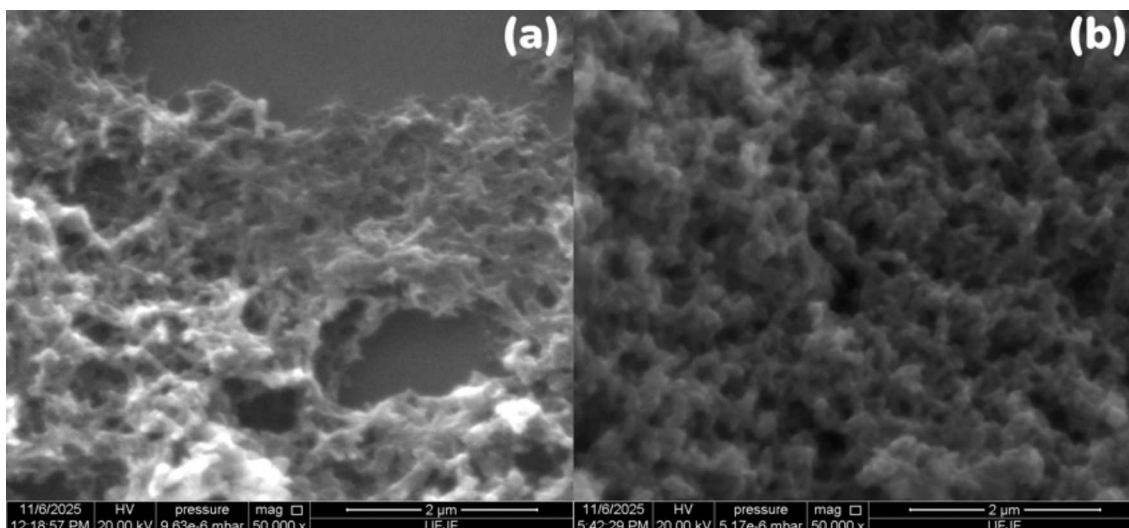
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente a polianilina preparada foi caracterizada por MEV para avaliação da sua morfologia. Em sequência, os filmes de eletrólitos foram preparados e caracterizados por espectroscopia Raman e de ATR no IV, EIS e análise termogravimétrica.

4.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA

Para verificar a morfologia da polianilina preparada, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura. A Figura 7-(a) mostra a imagem de microscopia feita com a suspensão de PANI-ES em água. Na figura é possível ver o aspecto fibroso do polímero, entretanto, quando comparado aos resultados obtidos por Huang e Kaner é possível observar que estas nanofibras já estão mais agregadas, o que pode ser em decorrência do tempo passado desde a síntese até a aquisição da imagem de microscopia ou devido à forma como a suspensão foi armazenada (HUANG; KANER, 2004). Para investigar se a morfologia seria mantida após a dedopagem de ES para EB foi feita uma imagem de microscopia da EB suspensa em ACN, apresentado na Figura 7-(b). É possível verificar na figura o aspecto do polímero que, mesmo com maior crescimento secundário, ainda se mantém na forma de fibras.

Figura 7 - Imagens de MEV das nanofibras de PANI: (a) PANI-ES dispersa em água; (b) PANI-EB dispersa em ACN.



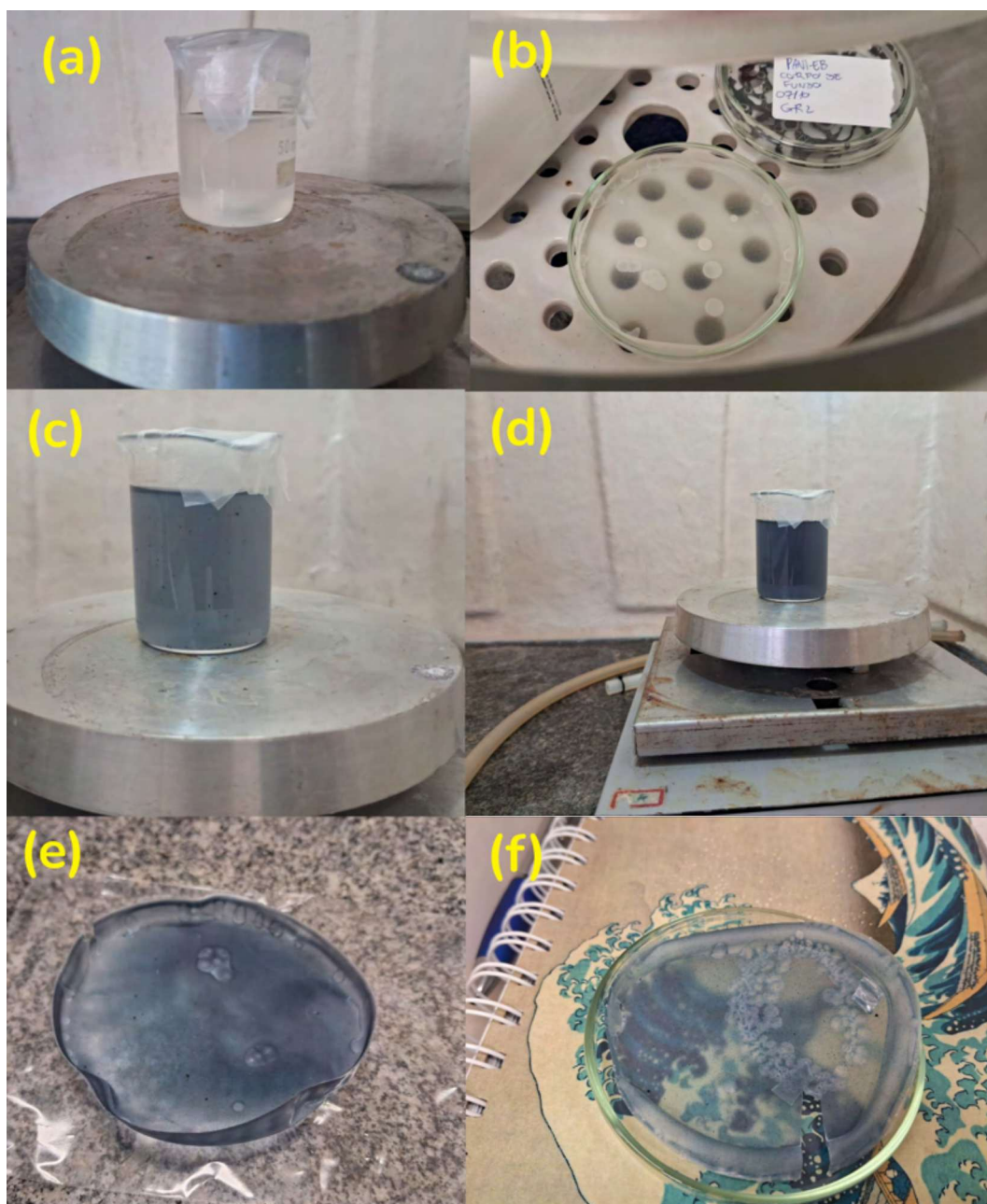
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.2 PREPARO DOS FILMES DE ELETRÓLITOS

A Figura 8-(a) mostra a mistura de PEO e NaOTf em ACN sob agitação para o preparo do filme $\xi'0$, que se forma na superfície da placa de petri, como ilustrado pela Figura 8-(b).

O preparo do filme $\mu/0$ ocorreu da mesma forma. O primeiro filme preparado com PANI foi o filme $\xi'15$, pois a proporção de 0,15% foi identificada no trabalho de Tara-Lunga-Mihali e colaboradores como a responsável pelo maior valor de condutividade medido, em comparação às outras proporções de PANI adicionadas, de 0,002% e 0,29% (TARA-LUNGA-MIHALI *et al.* 2014). Entretanto, durante o preparo dos eletrólitos, foi observado que houve má dispersão de PANI no meio, evidenciada pela Figura 8-(c), onde é possível ver no preparo do filme $\xi'15$ que há partículas em suspensão. Perto do tempo de 24 horas de agitação, a mistura adquiriu uma coloração de azul mais intensa e um menor número de partículas em suspensão visíveis (Figura 8-(d)). Porém, após o filme secar, a distribuição de polianilina na superfície não aparentou ser uniforme, como mostrado na Figura 8-(e), em que é possível observar que há regiões com intensidade de cor diferente no eletrólito $\xi'15$. Devido à essa dispersão ruim na mistura em ACN, o filme com 0,29% não foi preparado e ao invés da proporção de 0,002% utilizada por Tara-Lunga-Mihali e colaboradores, foi preparado outro filme com adição de 0,04% de PANI, devido à dificuldade de se pesar com precisão 0,002% de PANI em massa com as balanças disponíveis no laboratório. A proporção menor de polímero escolhida permitiu que houvesse distribuição mais uniforme de PANI, como mostrado na Figura 8-(f).

Figura 8 - Registro fotográfico do preparo dos eletrólitos: (a) Mistura de PEO e NaOTf em ACN sob agitação para o preparo do filme $\xi'0$; (b) Filme $\xi'0$ após ser retirado da estufa à vácuo; (c) Partículas do sólido de PANI em suspensão durante a agitação do filme $\xi'15$ em ACN; (d) Mistura de PEO, NaOTf e PANI em ACN para o preparo do filme $\xi'15$ perto de 24 horas de agitação; (e) Eletrólito $\xi'15$ preparado, é possível ver partículas dispersas e uma distribuição não uniforme da cor azul; (f) Eletrólito $\xi'04$ preparado.



Fonte: Acervo pessoal (2026).

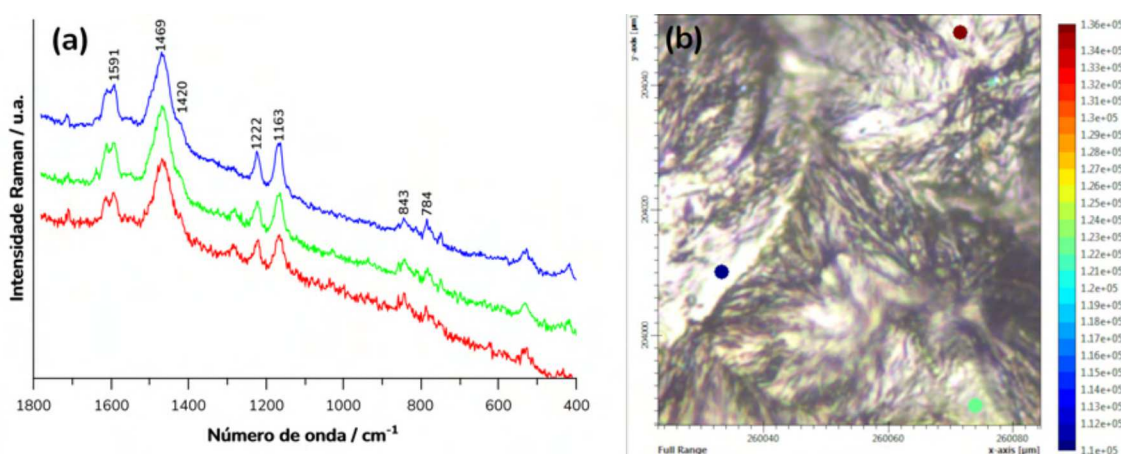
4.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS FILMES DE ELETRÓLITOS

A polianilina apresenta um efeito Raman ressonante muito intenso, o que faz com que ela seja uma ótima espalhadora e, por consequência, seu espectro pode apresentar muita radiação de fundo, atrapalhando a investigação das bandas dos demais componentes dos eletrólitos. Dessa forma, a espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar o comportamento da PANI, enquanto que a espectroscopia de ATR no IV foi utilizada para avaliar o ânion triflato e o PEO.

4.3.1 Espectros Raman dos filmes de eletrólitos

Para verificar a manutenção do estado de oxidação das nanofibras, inicialmente foi adquirido o espectro Raman do filme $\xi'15$ na linha de excitação 633 nm, apresentado na Figura 9. Na figura, as cores de cada espectro representam o ponto da mesma coloração de onde foi feita análise, mostrado na imagem de microscopia. O espectro é bem ruidoso, mas ainda é possível identificar as bandas presentes em 1591 ($\nu(\text{C}-\text{C})$ quinônico), 1469 ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1420 ($\nu(\text{C}-\text{C})$ quinônico), 1222 ($\nu(\text{C}-\text{N})$ benzênico), 1163 ($\beta(\text{C}-\text{H})$ do anel quinônico), 843 ($\gamma(\text{C}-\text{H})$) e 784 cm^{-1} (deformação do anel quinônico), que confirmam a forma de EB das nanofibras adicionadas ao filme (IZUMI, 2006). Como o laser de 633 nm satisfaz a condição de ressonância com os segmentos quinônicos, as suas bandas são mais intensas e no espectro só é possível ver as bandas da PANI. Dessa forma, a análise dos filmes de acordo com a concentração das nanofibras foi feita utilizando o laser de 1064 nm.

Figura 9 - (a) Espectros Raman do filme $\xi'15$ utilizando o feixe de comprimento de onda de 633 nm; (b) Imagem de microscopia feita no espectrômetro SENTERRA com magnificação de 50x.

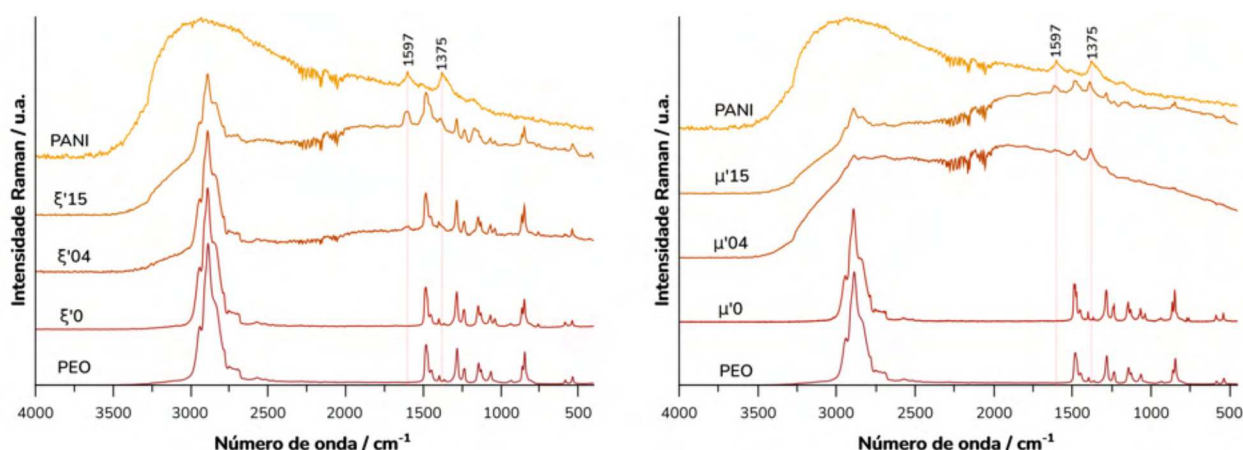


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 10 mostra os espectros Raman dos filmes de eletrólitos e dos componentes individuais (PEO, NaOTf e PANI). Com a utilização do laser de 1064 nm, as bandas mais intensas da PANI são em 1597 e 1375 cm^{-1} , o que indica a presença de segmentos semiquinônicos na

estrutura das nanofibras, que entram em ressonância com a linha de excitação do laser e, portanto, são as únicas bandas visíveis (IZUMI, 2006). A presença desses segmentos pode estar atrelada à dedopagem não completa da PANI durante a síntese ou à possível interação com íons Na^+ atuando como dopantes, como já foi demonstrado em estudos com outros sais de sódio e de lítio (AMEEN *et al.* 2009; JEONG *et al.* 2001; RYU *et al.* 2000). A análise com a variação de concentração de PANI mostra que nos filmes '04 as bandas aparecem com baixa intensidade enquanto que nos filmes '15 elas se apresentam bem destacadas, sofrendo também um deslocamento para maiores números de onda. Deslocamentos nesse sentido também foram observados em espectros no infravermelho de polianilina dopada com tiosulfato de sódio e, portanto, é um indicativo de que pode estar ocorrendo uma interação entre o sal de sódio adicionado e as nanofibras (AMEEN *et al.* 2009). Apesar da diferença de resolução para o espectro do filme μ' 0 não houve diferença nas bandas relevantes para a análise da PANI no eletrólito. A resolução de 4 cm^{-1} foi utilizada nos demais filmes devido ao pouco tempo disponível para analisar todas as amostras.

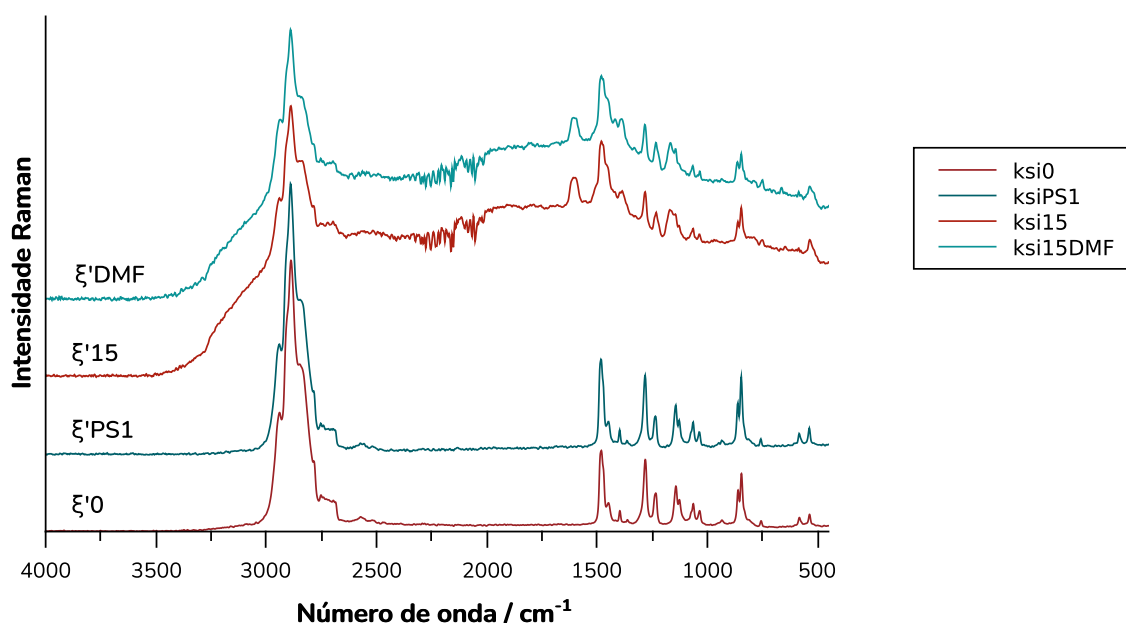
Figura 10 - Espectros Raman dos filmes de eletrólitos utilizando a linha de excitação de 1064 nm



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os espectros dos filmes com DMF são apresentados na Figura 11, comparados aos espectros dos eletrólitos com adição similar de PANI sem a presença do cossolvente. É possível ver que não há diferença significativa entre os espectros de ξ'15 e ξ'DMF, sendo assim, a adição de DMF não parece contribuir para uma dispersão muito melhor de PANI. Além disso, a semelhança entre os espectros dos eletrólitos ξ'0 e ξ'PS1 mostram que a quantidade de polianilina adicionada em 1000 μL de solução é tão pequena a ponto do efeito Raman ressonante não ser significativo, pois as bandas de PANI não aparecem no espectro.

Figura 11 - Espectros Raman dos eletrólitos contendo DMF e comparação com os demais filmes com proporção próxima de PANI



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

4.3.2 Espectros de ATR no IV dos filmes de eletrólitos

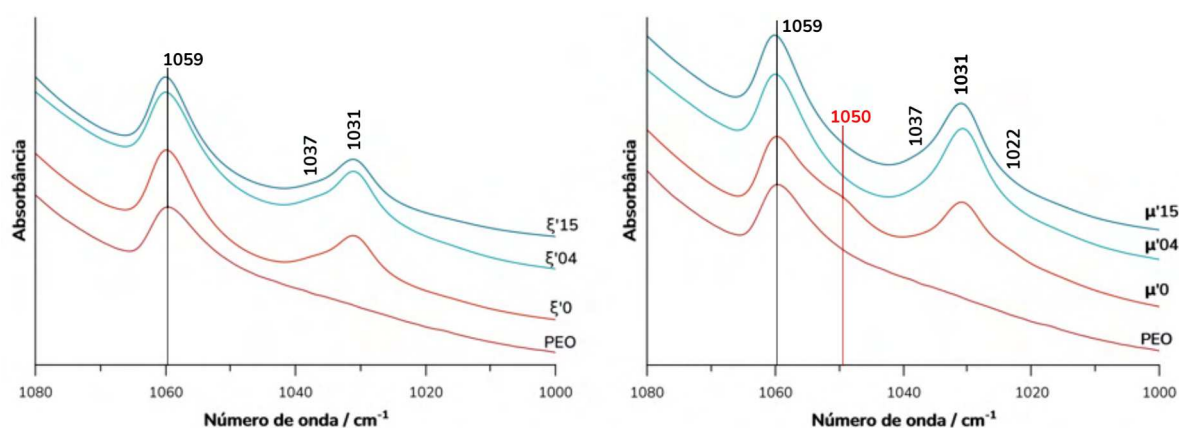
Diferentemente dos espectros Raman, nos espectros de ATR no infravermelho é possível observar com mais clareza as bandas relativas aos demais componentes do filme, assim, foi possível compreender melhor as interações que ocorrem com o PEO e o triflato.

4.3.2.1 Análise das bandas vibracionais do ânion triflato

Um dos principais fatores atribuídos à baixa condutividade de eletrólitos envolvendo sais de íon triflato é a forte associação iônica presente em muitos sistemas que o utilizam, portanto, faz-se necessário analisar as regiões dos modos vibracionais mais sensíveis à coordenação neste ânion. Na Figura 12 podemos ver os espectros das duas séries de filmes na região do modo $\nu_s(\text{SO}_3)$ do triflato. Em ambas as séries de filmes é possível visualizar a banda em 1031 cm^{-1} atribuída ao ânion triflato "espectroscopicamente livre", ou seja, o triflato que pode estar livre em solução ou também pode estar formando pares iônicos separados por camadas de solvente (LAMAS *et al.* 2025). A banda possui certa assimetria, sugerindo a possibilidade da existência de bandas de triflato formando pares iônicos sobre o envelope de banda, em 1037 cm^{-1} . A outra banda presente, em 1060 cm^{-1} é atribuída ao PEO e, junto das bandas do triflato citadas anteriormente, todas foram observadas também no trabalho de Rhodes e Frech (RHODES; FRECH, 1999). Os autores também observaram que no filme 40:1 havia a presença de uma banda em 1050 cm^{-1} , que foi atribuída à um agregado maior de triflato. Esta

banda desaparece com a adição de polianilina, indicando que a interação deste polímero com o triflato contribui para uma maior dissociação do ânion. Outra banda presente no filme $\mu'0$ em 1022 cm^{-1} também foi observada por outros autores (RHODES; FRECH, 1999; LEHMANN *et al.* 2019) e é atribuída à agregados de triflato. A adição de PANI parece indicar que a banda também desaparece devido à diminuição da assimetria observada na banda principal em 1031 cm^{-1} . Apesar do desaparecimento da banda de agregado maior, os espectros ainda sugerem a permanência da banda em 1037 cm^{-1} . A banda do PEO em 1060 cm^{-1} , presente nos dois filmes sem adição de polianilina sofre um deslocamento significativo para maiores números de onda quando o polímero é adicionado ao filme.

Figura 12 - Espectros de ATR no IV dos eletrólitos PEO:NaOTf:PANI na região do modo $\nu_s(\text{SO}_3)$ do ânion triflato

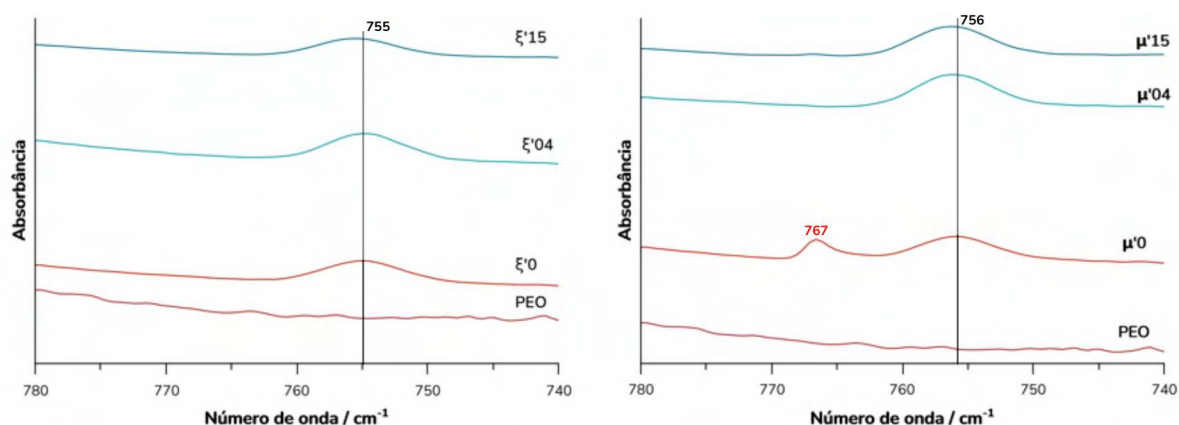


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Este comportamento é observado em diferentes modos vibracionais do ânion triflato. A região de deformação angular simétrica CF_3 é outra região sensível à associação iônica no ânion e está apresentada na Figura 13. As baixas intensidades são previstas para os espectros dessa região no infravermelho (HUANG; WHEELER; FRECH, 1994). Nos espectro do filme $\xi'0$ é possível ver uma banda larga centrada em 755 cm^{-1} , atribuída ao triflato espectroscopicamente livre. Conforme a quantidade de nanofibras adicionadas aumenta, a banda se desloca levemente para número de onda 756 cm^{-1} , atribuído ao triflato formando pares iônicos. Por outro lado, no filme $\mu'0$ a banda já está centrada em 756 cm^{-1} , indicando que este eletrólito já é muito mais associado, o que já se poderia esperar devido à maior concentração de triflato de sódio. Isso reforça, também, que este modo vibracional é muito mais sensível ao pareamento iônico, como já demonstrado em outros estudos envolvendo eletrólitos com o ânion triflato (LAMAS *et al.* 2025). A tendência de deslocamento para maiores números de onda se mantém com a adição de PANI. A banda em 766 cm^{-1} , já identificada na literatura e atribuída à espécie cristalina PEO-NaOTf (FRECH; RHODES; YORK, 1998). Esta banda desaparece de forma semelhante à

banda em 1050 cm^{-1} , sugerindo que elas podem estar relacionadas à mesma espécie de triflato agregado. Sendo assim, como o desaparecimento da banda do agregado é seguida por um deslocamento para números de onda maiores, isso pode sugerir que a PANI não desassocia o triflato completamente e, dessa forma, os agregados maiores passam a formar pares iônicos. Também é possível que a interação com a PANI esteja promovendo a formação de outros pares iônicos e agregados.

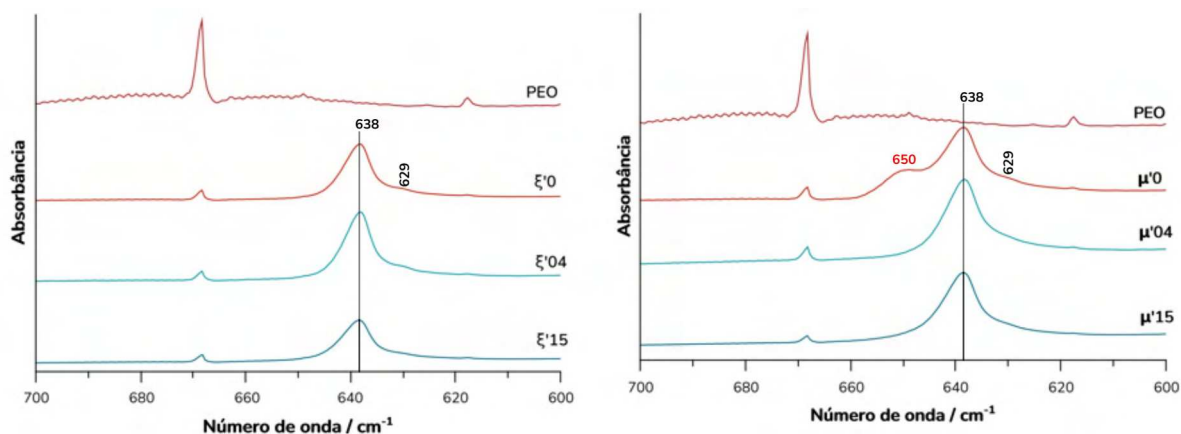
Figura 13 - Espectros de ATR no IV dos eletrólitos PEO:NaOTf:PANI na região do modo $\delta_s(\text{CF}_3)$ do ânion triflato



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

As demais regiões do ânion triflato não são tão sensíveis ao pareamento iônico, mas exibem um comportamento similar ao que já foi verificado anteriormente. A Figura 14 mostra os espectros dos filmes na região do modo $\delta_s(\text{SO}_3)$ do triflato. A banda mais intensa é a banda de triflato "livre", em 638 cm^{-1} , com perfil assimétrico e acompanhada de uma pequena banda em 629 cm^{-1} . No filme $\mu'0$, essa banda vem acompanhada de um ombro em 650 cm^{-1} , que desaparece com a adição de polianilina de forma semelhante às bandas de agregado observadas em 1050 e 767 cm^{-1} , podendo ser atribuída às mesmas espécies. A banda em 668 cm^{-1} é comum ao PEO e a PANI e, assim como a banda em 617 cm^{-1} , diminui de intensidade drasticamente com a adição de triflato.

Figura 14 - Espectros de ATR no IV dos eletrólitos PEO:NaOTf:PANI na região do modo $\delta_s(\text{SO}_3)$ do ânion triflato



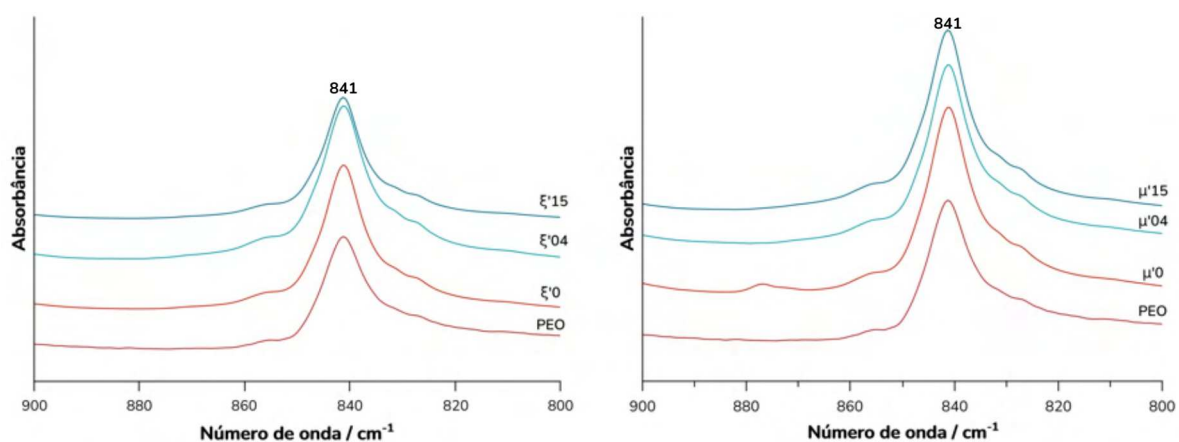
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Observando as bandas do triflato é possível perceber que a adição das nanofibras de PANI realmente promove uma maior dissociação iônica do triflato no sistema devido ao desaparecimento das bandas de agregados maiores presentes nos filmes μ , ainda que o sistema ainda esteja particularmente bem associado, como observado na região do modo $\delta_s(\text{CF}_3)$ (Figura 13).

4.3.2.2 Análise das bandas vibracionais do PEO

Como é de conhecimento que o transporte dos íons em um eletrólito polimérico se dá pelas partes amorfas da sua estrutura, é importante verificar as bandas que indicam o grau de cristalinidade do PEO nos filmes produzidos. A Figura 15 apresenta a região do modo $\rho(\text{CH}_2)$ do PEO misturado ao modo de esiramento CO quando os ângulos torcionais de duas unidades monoméricas -O-C-C-O- adjacentes do polímero configuram uma conformação gauche. Dessa forma, essa região é útil para investigar a modificação provocada na "espinha dorsal" do polímero quando este se coordena a cátions metálicos (CHINTAPALLI; FRECH, 1996). Na figura é possível observar a banda mais intensa em 841 cm^{-1} atribuída ao modo $\rho(\text{CH}_2)$ do PEO que não se desloca significativamente com o a adição do sal de sódio e de PANI, estando de acordo com os resultados observados para filmes de PEO:NaOTf em diferentes proporções (RHODES; FRECH, 1999). No trabalho de Rhodes e Frech, os autores observaram que a banda se desloca pouco com o aumento da concentração de triflato no meio, o que reflete a baixa mudança no ângulo de torção da cadeia polimérica verificada na estrutura cristalina de (PEO)NaOTf. Isso demonstra que ainda há fases cristalinas de PEO na estrutura dos filmes e que não há distorção significativa da cadeia polimérica pela coordenação dos íons sódio.

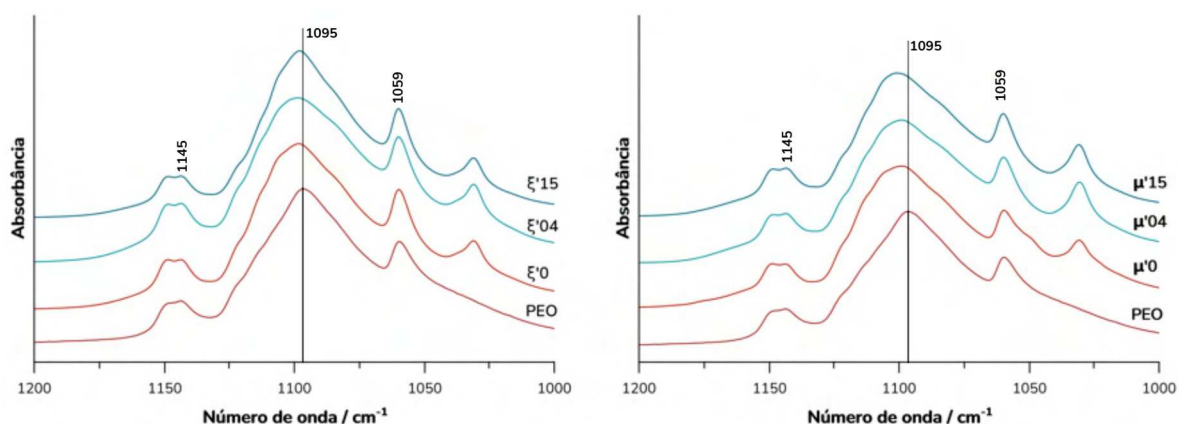
Figura 15 - Espectros de ATR no IV dos eletrólitos PEO:NaOTf:PANI na região do modo $\rho(\text{CH}_2)$ do PEO



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A cristalinidade da estrutura do PEO ainda é confirmada pelo espectro na região de modo $\nu(\text{COC})$, mostrado na Figura 16. A presença das bandas em 1145, 1095 e 1059 cm^{-1} , todas atribuídas ao estiramento COC, é característica para o PEO cristalino, estando de acordo com demais estudos deste polímero por absorção no infravermelho (YANG, S. *et al.* 2013; TANG *et al.* 2007). Assim como já foi observado para a banda em 1059 cm^{-1} mostrada anteriormente, a banda mais intensa, em 1095 cm^{-1} sofre um alargamento e também deslocamento para maiores números de onda com a adição de NaOTf, tendência esta que não se intensifica com a adição de polianilina. Isso reforça o que já foi verificado na literatura de que este modo vibracional é mais sensível à coordenação por cátions nos átomos de oxigênio no polímero (YANG, S. *et al.* 2013; CHINTAPALLI; QUINTON *et al.* 1997)

Figura 16 - Espectros de ATR no IV dos eletrólitos PEO:NaOTf:PANI na região do modo $\nu(\text{CO})$ do PEO

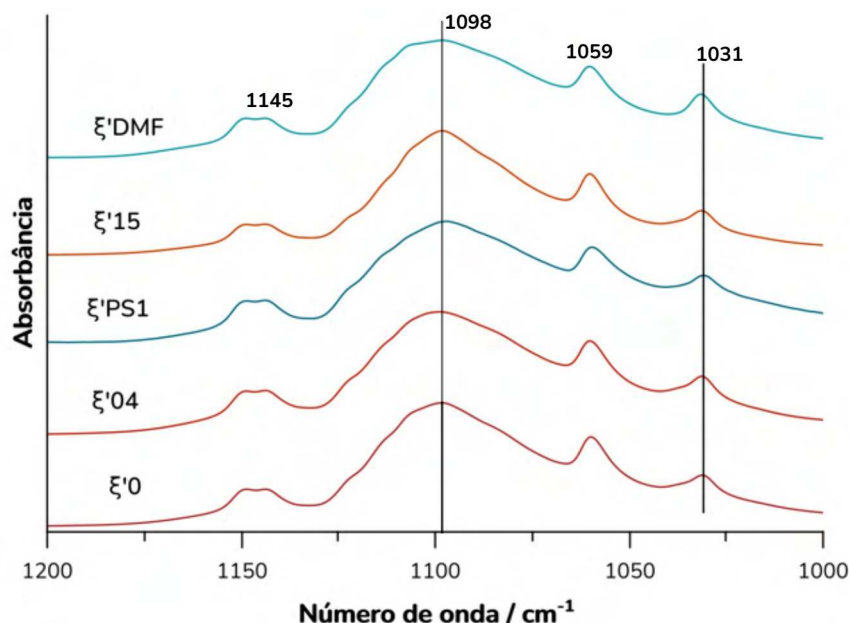


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

4.3.2.3 Caracterização espectroscópica dos filmes PEO:NaOTf:PANI empregando o solvente DMF

Na Figura 17 são mostrados os espectros na região do modo $\nu(\text{CO})$ do PEO para todos os filmes ξ , incluindo os eletrólitos que continham DMF na formulação. O espectro do filme ξ' PS1 se assemelha mais ao do filme sem polianilina, o que vai de acordo com o que já foi observado nos espectros Raman (Figura 11). Já no espectro do filme ξ' DMF a banda de triflato está mais deslocada para números de onda maiores, sugerindo um aumento na concentração de pares iônicos. Para os dois eletrólitos com DMF, também é perceptível o alargamento da banda principal de $\nu(\text{CO})$ do PEO, o que pode sugerir alguma interação do solvente com o polímero. O alargamento da banda pode indicar perda de cristalinidade, como já observado em outros eletrólitos (TANG *et al.* 2007). Entretanto, seriam necessários estudos com uma variação de concentração maior para fazer uma afirmação mais precisa.

Figura 17 - Espectros de ATR no IV dos eletrólitos PEO:NaOTf:PANI com DMF na região do modo $\nu(\text{CO})$ do PEO

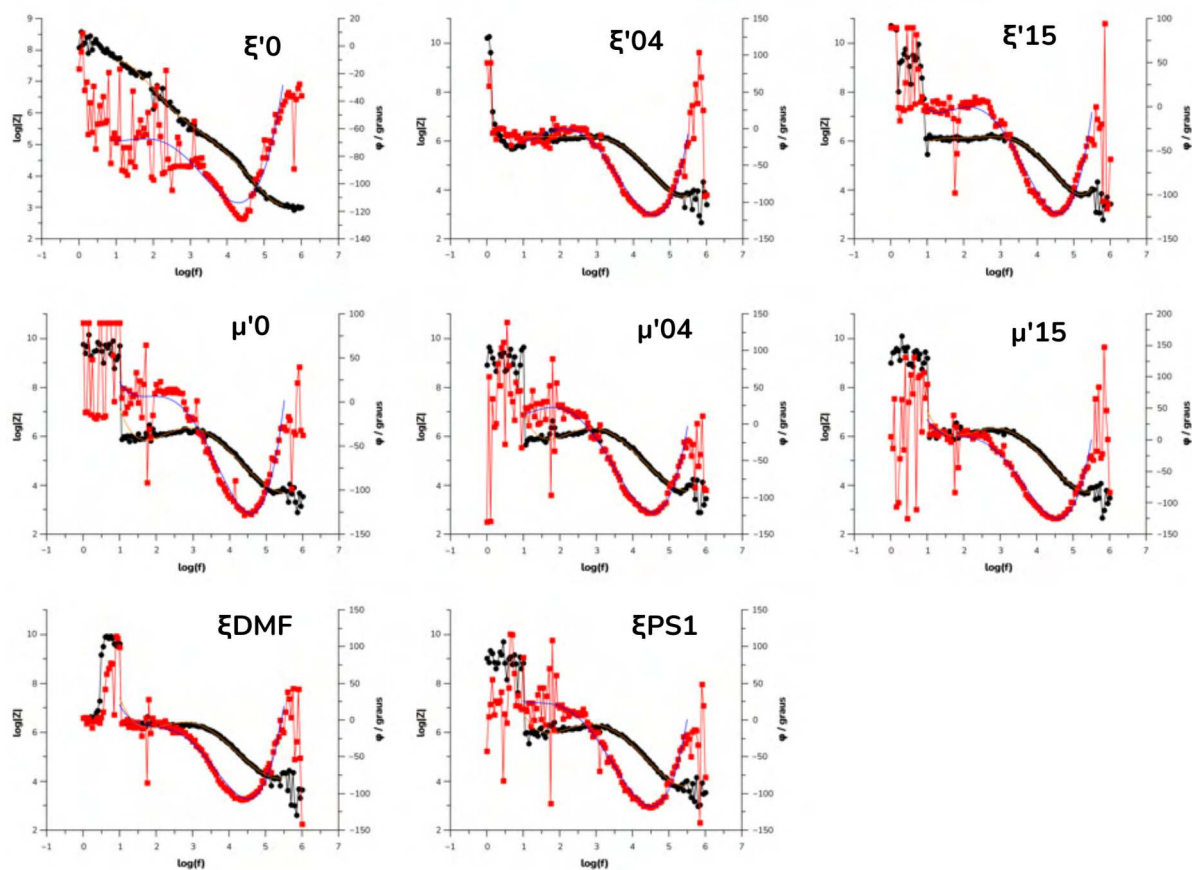


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

4.4 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO VIA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Na figura 18 são apresentados os diagramas de Bode construídos a partir da medida de impedância de cada um dos filmes preparados. Devido à grande variabilidade da medida nos extremos, foi feito um recorte entre os valores de $\log(f)$ entre 1 a 5,5 para o ajuste das curvas. As curvas dos ângulos de fase foram ajustadas utilizando polinômios de grau 4 (curvas azuis), encontrando as raízes que estivessem nas maiores frequências. As curvas dos valores de impedância foram ajustadas para polinômios de grau 5 (curvas laranjas). Utilizando a expressão apresentada no item 3.4, os valores obtidos de condutividades foram expressos na Tabela 2. A faixa de valores é baixa, mas está dentro do esperado para eletrólitos com essa concentração de triflato e PEO à temperatura ambiente (CHAUHAN *et al.* 2021; MA *et al.* 2017). A baixa condutividade se deve provavelmente à baixa concentração de íons sódio no meio, além da cristalinidade alta do PEO, como verificado nos espectros de infravermelho (Figuras 15, 16 e 17). Entretanto, a variabilidade dos dados não apresenta uma tendência. Sendo assim, não é possível obter uma informação confiável à respeito da mudança de condutividade provocada pela adição de polianilina, mas o resultado aparente é de que a adição de nanofibras não provoca mudanças significativas na condutividade, por mais que tenha sido verificado que há dissociação de agregados de triflato devido ao desaparecimento das bandas em 1050, 767 e 650 cm^{-1} , como pôde ser observado nos espectros dos filmes de proporção 40:1 (Figuras 12, 13 e 14).

Figura 18 - Espectros de impedância dos eletrólitos. Quadrados vermelhos representam o ângulo de fase ϕ , enquanto círculos pretos representam o logaritmo do módulo da impedância Z .



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 2 – Dados obtidos para os eletrólitos a partir da análise via espectroscopia de impedância.

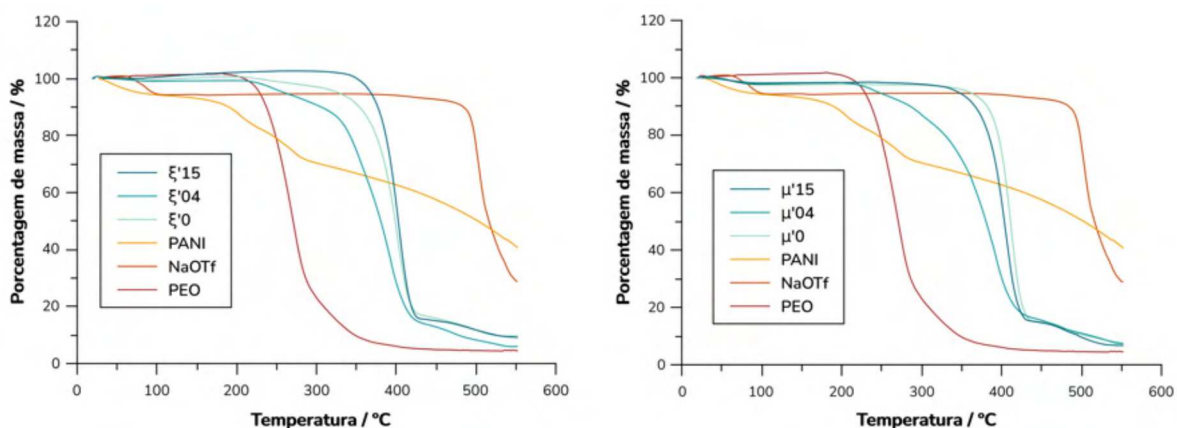
Eletrólito	h (mm)	R_b (Ω)	σ ($S\text{ cm}^{-1}$)
$\xi'0$	0,26	$1,31 \times 10^3$	$2,5 \times 10^{-5}$
$\xi'04$	0,29	$6,77 \times 10^3$	$5,4 \times 10^{-6}$
$\xi'15$	0,31	$1,27 \times 10^4$	$3,1 \times 10^{-6}$
$\xi'DMF$	0,49	$1,32 \times 10^4$	$4,7 \times 10^{-6}$
$\xi'PS1$	0,33	$6,39 \times 10^3$	$6,6 \times 10^{-6}$
$\mu'0$	0,28	$5,09 \times 10^3$	$7,0 \times 10^{-6}$
$\mu'04$	0,20	$5,58 \times 10^3$	$4,6 \times 10^{-6}$
$\mu'15$	0,33	$5,46 \times 10^3$	$7,7 \times 10^{-6}$

Fonte: Elaborada pelo autor (2026).

4.5 ANÁLISES TÉRMICAS

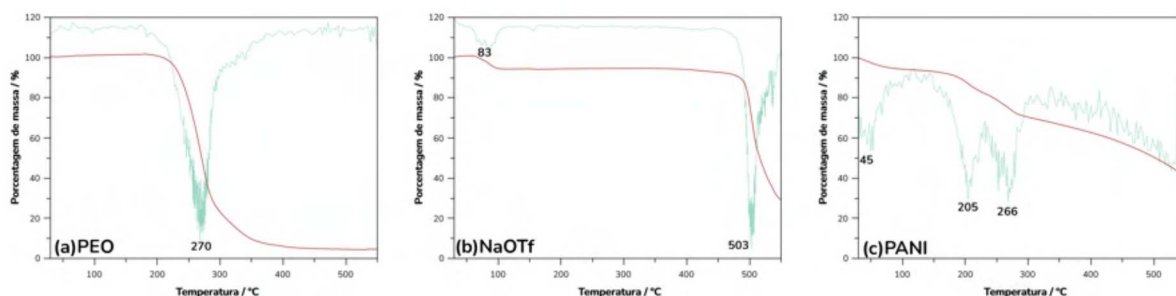
Na Figura 19 são apresentadas as curvas termogravimétricas para os filmes preparados e os seus componentes separadamente, enquanto que na Figura 20 são apresentados as curvas apenas dos componentes individuais (PEO, NaOTf e PANI), acompanhadas da DTG. A curva do PEO (Figura 20-(a)) apresenta um único evento no intervalo de 170 até 410 °C (pico DTG em 270 °C), representando uma perda de massa de cerca de 96%, o que está de acordo com o que já foi reportado para este polímero (MA *et al.* 2017; BILAL *et al.* 2019). O triflato de sódio (Figura 20-(b)) inicialmente perde água entre 60 e 110 °C (pico DTG em 83 °C, perda de cerca de 7% de massa) e inicia sua decomposição por volta de 450 °C (pico DTG em 503 °C). As nanofibras de polianilina (Figura 20-(c)) apresentam uma curva termogravimétrica mais próxima do esperado para a forma de ES do que para a forma de EB (IZUMI, 2006; CHEN, 2003), o que reforça que ainda há a presença da forma oxidada no sólido, como já foi observado anteriormente nos espectros Raman (Figuras 10 e 11). Até cerca de 121 °C há perda de umidade (pico DTG em 45 °C, cerca de 6% de perda de massa) e em seguida dois eventos seguidos ocorrem, iniciando em cerca de 150 °C e se encerrando em 300 °C (picos de DTG em 205 e 266 °C, perda de massa total de cerca de 23%). o que pode ser atribuído à decomposição de monômeros que não reagiram e de ácido dopante ainda presente (MIZANUR *et al.* 2014; LI, Z.-F. *et al.* 2012; CHEN, 2003). A partir dessa etapa há a decomposição das cadeias de PANI.

Figura 19 - Curvas termogravimétricas dos eletrólitos e seus componentes



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

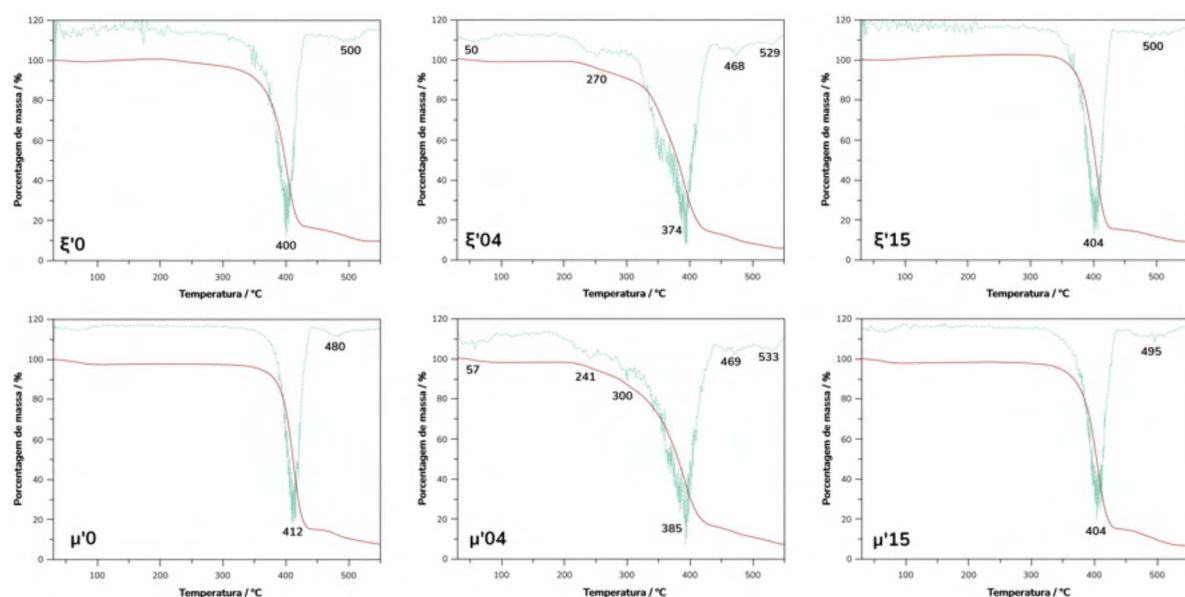
Figura 20 - Curvas termogravimétricas dos eletrólitos e seus componentes



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os eletrólitos apresentaram curvas gravimétricas com pelo menos dois eventos de perda de massa, o que pode ser verificado na Figura 21. Inicialmente parece haver uma pequena perda de massa relativa à umidade presente na estrutura até cerca de 95 °C nos filmes μ , representando perdas de massa de até 3%. Em seguida há a maior perda de massa, possivelmente relativa à decomposição do PEO. A interação entre o polímero e o sal de sódio faz com que a decomposição se inicie mais tardiamente, conferindo estabilidade térmica aos filmes para aplicação em baterias. Para os filmes $\mu'0$, $\mu'15$ e $\xi'15$, essa maior decomposição se inicia em cerca de 310 °C e se encerra próxima à temperatura de 440 °C (picos DTG em 412, 404 e 404 °C e perdas de massa de 81, 82 e 87%, respectivamente). Os demais filmes, por outro lado, iniciam a decomposição mais cedo, em cerca de 200 °C. Para o caso do filme $\xi'0$, que apresenta pico DTG em 400 °C, isso pode ser devido à baixa concentração de triflato no meio, estabilizando menos a decomposição do PEO do que no caso do filme $\mu'0$. Sendo assim, a adição de polianilina poderia estar estabilizando o filme, visto que a decomposição é mais tardia no filme $\xi'15$. Após a maior perda de massa, há um outro evento com pico DTG em cerca de 500 °C nos filmes $\xi'0$ e $\xi'15$ e em 480 °C no filme $\mu'0$ e 495 °C no filme $\mu'15$, que poderia estar relacionado à degradação do triflato.

Figura 21 - Curvas termogravimétricas (linhas cheias vermelha) DTG (linhas tracejadas azuis) dos eletrólitos.



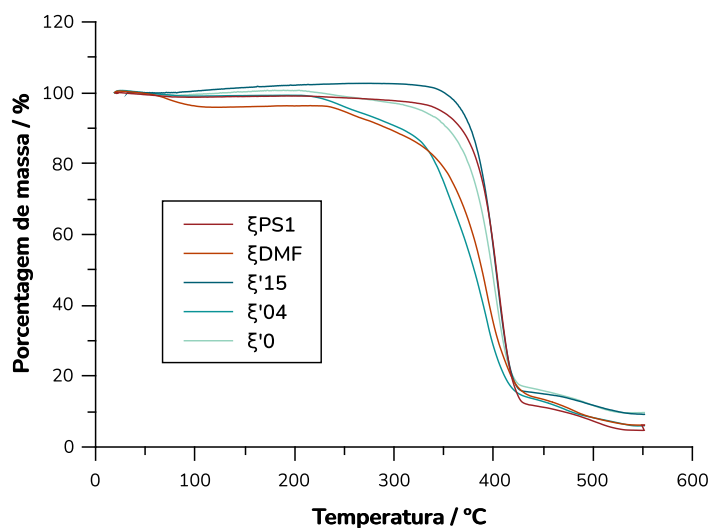
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os eletrólitos com pouca adição de PANI apresentaram um perfil semelhante entre si e com mais eventos do que os demais eletrólitos. O primeiro evento pode ser atribuído à perda de água (pico DTG em 50 e 57 °C e perda de cerca de 1 e 2% para os filmes $\xi'04$ e $\mu'04$, respectivamente). Depois há uma maior perda de massa que parece ocorrer em várias etapas com picos DTG em 270 e 374 °C para o filme $\xi'04$ (perda de 86%) e picos DTG em 241, 300 e 385 °C para o filme $\mu'04$ (perda de 82%). Ao final ocorrem mais dois eventos em cada filme, com picos DTG em 468 e 529 °C para o filme $\xi'04$ e em 469 e 533 °C para o filme $\mu'04$. A mudança semelhante no perfil da curva para esses dois eletrólitos e a posição dos picos DTG para a maior perda de massa em temperaturas mais baixas pode sugerir que a adição de pequenas quantidades das nanofibras promoveriam alguma alteração na estrutura que desestabiliza o filme termicamente. Dessa forma, a adição de maiores quantidades de PANI ao filme poderiam torná-lo mais estável, tendo em vista a tendência similar para os dois com 0,15% de PANI adicionado.

A Figura 22 mostra as curvas dos dois eletrólitos preparados utilizando DMF, enquanto que a Figura 23 apresenta as curvas apenas dos filmes ξ' DMF e ξ' PS1 com suas respectivas DTGs. A decomposição do eletrólito ξ' PS1 possui o mesmo perfil do filme $\xi'0$, com um pico DTG em 406 °C (perda de 85%) e outro em 503 °C. Já o filme ξ' DMF apresenta inicialmente uma perda de água significativa (pico DTG em 74 °C, perda de 4% de massa). Depois há dois eventos que totalizam a maior perda de massa (picos DTG em 253 e 392 °C, perda total de 82%). Por fim há um outro evento com pico DTG em 481 °C. A partir da curva de TG é possível ver que esse filme tem estabilidade térmica bem menor comparado ao outro filme com a mesma

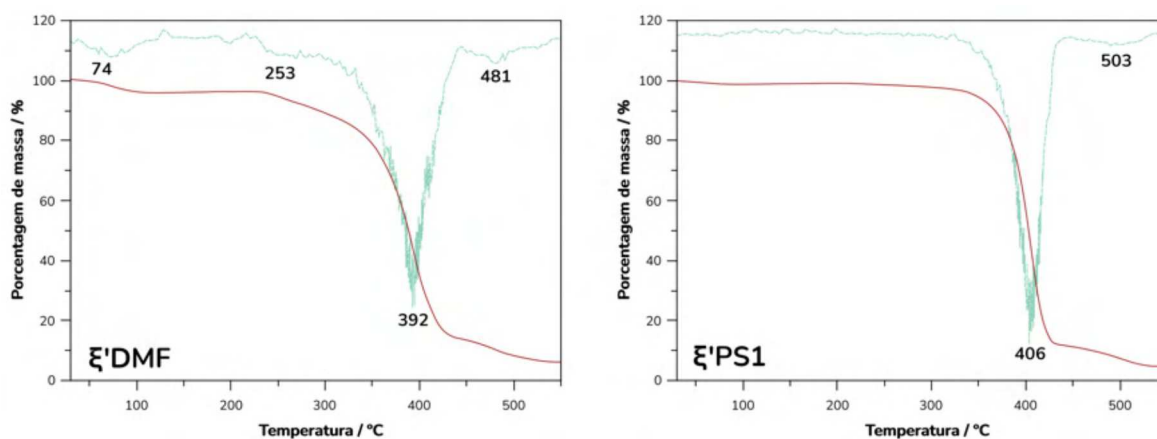
proporção de PANI. Isso pode ser em decorrência da grande quantidade de DMF adicionada ao meio, o que reflete a perda maior de umidade no início da análise quando comparado aos demais filmes.

Figura 22 - Curvas termogravimétricas dos eletrólitos preparados com adição de DMF e comparação com os demais filmes com a mesma proporção de PANI



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura 23 - Curvas termogravimétricas (linhas cheias vermelha) DTG (linhas tracejadas azuis) dos eletrólitos preparados com adição de DMF



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

5 CONCLUSÃO

A adição de polianilina em eletrólitos à base de PEO e NaOTf se mostrou como algo que pode diminuir a concentração de espécies agregadas maiores de triflato, como demonstrado pelos espectros de infravermelho. As nanofibras de polianilina adicionadas apresentaram ainda caráter de ES mesmo após a dedopagem, o que demonstra que o processo pode demorar mais tempo até a completa desprotonação, além de haver a possibilidade dos próprios cátions estarem contribuindo para a formação de segmentos semiquinônicos, como demonstrado pelas bandas de PANI que se deslocam no espectro Raman, mas há a necessidade de fazer mais análises para compreender melhor esse fenômeno. Os valores de condutividade se mantiveram baixos e não apresentaram uma tendência, o que poderia ser corrigido por mudanças na metodologia de análise, como a utilização de atmosfera controlada ou com a modificação do sistema de eletrodos utilizada para medição. Os valores baixos de condutividade ainda podem indicar que o PEO está bastante cristalino, o que foi reforçado pelos espectros nas regiões dos modos vibracionais do PEO, demonstrando que o problema da cristalinidade ainda precisa ser corrigido nestes eletrólitos, o que pode ser feito com o estudo de filmes com maiores proporções de sal de sódio ou adição de outros componentes que podem auxiliar na redução da cristalinidade da matriz polimérica. A cristalinidade ainda pode ser verificada de forma mais precisa por meio de análises de difração de Raios-X que podem ser feitas nos eletrólitos. A má dispersão da PANI também é um problema a ser considerado principalmente para o preparo de formulações com maiores concentrações de polímero e pode ser interessante estudar comparativamente filmes preparados com PANI em outras morfologias, incluindo a resultante do preparo por polimerização química convencional. A adição de DMF como forma de melhorar a dispersão de PANI no preparo dos eletrólitos não se mostrou tão eficaz nessa tarefa, mas como foi observado um alargamento da banda principal do modo $\nu(\text{CO})$ do PEO pode ser interessante investigar eletrólitos com volumes maiores da solução de PANI preparada para o eletrólito $\xi'\text{PS1}$, pois isso pode indicar perda de cristalinidade do PEO.

REFERÊNCIAS

- AMEEN, S. *et al.* Preparation and measurements of electrical and spectroscopic properties of sodium thiosulphate doped polyaniline. **Current Applied Physics**, v. 9, p. 478–483, 2009.
- BABEL, V.; LAL HIRAN, B. A review on polyaniline composites: Synthesis, characterization, and applications. **Polymer Composites**, v. 42, p. 3142–3157, 2021.
- BILAL, S. *et al.* Characterization of Sodium and Potassium Nitrate Contaminated Polyaniline-Poly (Ethylene Oxide) Composites Synthesized via Facile Solution Casting Technique. **Materials**, v. 12, p. 2168, 2019.
- CHAUHAN, A. K. *et al.* Enhancing Sodium Ion Transport in a PEO-Based Solid Polymer Electrolyte System with NaAlO₂ Active Fillers. **Journal of Electronic Materials**, v. 50, p. 5122–5133, 2021.
- CHEN, C.-H. Thermal and Morphological Studies of Chemically Prepared Emeraldine-Base-Form Polyaniline Powder. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 2142–2148, 2003.
- CHINTAPALLI, S.; FRECH, R. Effect of Plasticizers on Ionic Association and Conductivity in the (PEO)₉LiCF₃SO₃ System. **Macromolecules**, v. 29, p. 3499–3506, 1996.
- CHINTAPALLI, S.; QUINTON, C. *et al.* Compound Formation and Ionic Association in the Poly(ethylene oxide)-Potassium Triflate System. **Macromolecules**, v. 30, n. 24, p. 7472–7477, 1997.
- FRECH, R.; RHODES, C. P.; YORK, S. S. A Comparative study of ionic association in poly(ethylene oxide)- MCF₃SO₃ system (M=Lithium and Sodium). **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 548, p. 335–345, 1998.
- GAO, X. *et al.* Comprehensive insights into solid-state electrolytes and electrode-electrolyte interfaces in all-solid-state sodium-ion batteries. **Energy Storage Materials**, v. 60, p. 102821, 2023.
- HUANG, J.; KANER, R. B. Nanofiber Formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 43, p. 5817–5821, 2004.
- HUANG, W.; WHEELER, R. A.; FRECH, R. Vibrational spectroscopic and *ab initio* molecular orbital studies of the normal and ¹³C-labelled trifluoromethanesulfonate anion. **Spectrochimica Acta**, 50A, n. 5, p. 985–996, 1994.
- IZUMI, C. M. S. **Caracterização Espectroscópica da Polianilina em Diferentes Ambientes Químicos**. 2006. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo.
- JEONG, C. *et al.* Electrical, magnetic, and structural properties of lithium salt doped polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 117, p. 99–103, 2001.

- LAMAS, G. R. *et al.* Increasing solubility of $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ and spectroscopic monitoring of the ion association and solvation phenomena in a magnesium battery electrolyte. **Chemical Physics Letters**, v. 878, p. 142339, 2025.
- LEHMANN, M. L. *et al.* Tailored crosslinking of Poly(ethylene oxide) enables mechanical robustness and improved sodium-ion conductivity. **Energy Storage Materials**, v. 21, p. 85–96, 2019.
- LI, Z.-F. *et al.* Amplified response and enhanced selectivity of metal-PANI fiber composite based vapor sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 161, p. 390–395, 2012.
- LI, Z.-Y. *et al.* Sodium-ion conducting polymer electrolytes. **Rare Metals**, v. 42, n. 1, p. 1–16, 2023.
- MA, Q. *et al.* A new $\text{Na}[(\text{FSO}_2)(\text{n-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}]$ -based polymer electrolyte for solid-state sodium batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 7738–7743, 2017.
- MIZANUR, M. *et al.* Effect of CuO on the Thermal Stability of Polyaniline Nanofibers. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 12, n. 1, p. 1–7, 2014.
- MOON, D.-K. *et al.* Kinetic Study on Chemical Oxidation of Leucoemeraldine Base Polyaniline to Emeraldine Base. **Macromolecules**, v. 26, p. 364–369, 1993.
- MORITA, M. *et al.* A Raman spectroscopic study of organic electrolyte solutions based on binary solvent systems of ethylene carbonate with low viscosity solvents which dissolve different lithium salts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, n. 23, p. 3451–3456, 1998.
- MUNAJI; ZAINURIA, M.; TRIWIKANTORO. Structures and electric properties of PANI/polymorphic-ZrO₂ composites. **RSC Adv**, v. 13, p. 10414, 2023.
- NGUYEN, D.-T. *et al.* A High-Performance Magnesium Triflate-based Electrolyte for Rechargeable Magnesium Batteries. **Cel. Rep. Phys. Sci.**, v. 1, n. 12, p. 100265, 2020.
- PALOMARES, V. *et al.* Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. **Energy Environ. Sci.**, v. 5, p. 5884–5901, 2012.
- RHODES, C. P.; FRECH, R. Cation–anion and cation–polymer interactions in $(\text{PEO})_n\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ ($n = 1–80$). **Solid State Ionics**, v. 121, p. 91–99, 1999.
- RYU, K. S. *et al.* Electrochemical and physical characterization of lithium ionic salt doped polyaniline as a polymer electrode of lithium secondary battery. **Synthetic Metals**, v. 110, n. 3, p. 213–217, 2000.
- SILVA, B. N. da. **Desenvolvimento de nanopartículas metálicas e bimetálicas sobre filmes de polímeros condutores como substrato SERS reutilizáveis**. 2023. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Juiz de Fora.
- TANG, Z. *et al.* A novel PEO-based composite polymer electrolyte with absorptive glass mat for Li-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6638–6643, 2007.

TARA-LUNGA-MIHALI, M. *et al.* Polyaniline composite designed for solid polymer electrolyte. **Pure Appl. Chem.**, v. 86, n. 11, p. 1853–1860, 2014.

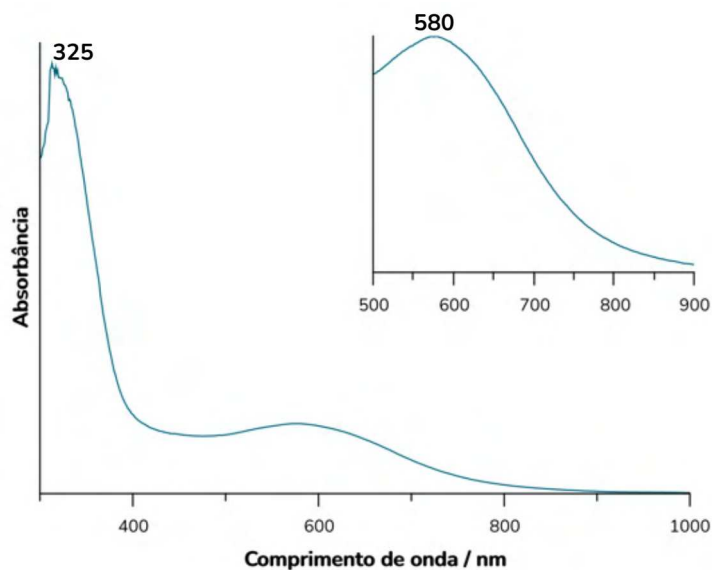
YANG, S. *et al.* Study on the compatibility and crystalline morphology of NBR/PEO binary blends. **J Mater Sci**, v. 48, p. 6811–6817, 2013.

YANG, Y. *et al.* High Active Magnesium Trifluoromethanesulfonate-Based Electrolytes for Magnesium-Sulfur Batteries. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 11, n. 9, p. 9062–9072, 2019.

APÊNDICE A – Cálculo da concentração da solução de PANI-EB em DMF

Para fazer a medida no espectrômetro UV-VIS, foi necessário fazer uma diluição de 1 mL em 10 mL.

Figura 24 - Espectro no UV-VIS da solução de nanofibras de PANI em DMF



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

$$A = \epsilon_{630} \cdot b \cdot C_{dil}$$

$$0,061\,02 = (5500\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}) \cdot (1\text{cm}) \cdot C_{dil}$$

$$C_{dil} = 1,11 \times 10^{-5}\text{mol L}^{-1}$$

$$C = \frac{C_{dil} \cdot V_{sol}}{V_{add}}$$

$$C = \frac{1,11 \times 10^{-5} \cdot 10}{1}\text{mol L}^{-1}$$

$$C = 1,11 \times 10^{-3}\text{mol L}^{-1}$$

$$C(\text{g L}^{-1}) = (1,11 \times 10^{-3}\text{mol L}^{-1}) \cdot (90,6)\text{g mol}^{-1}$$

$$C = 0,010\,056\,6\text{g L}^{-1}$$

$$m_{PANI} = C(\text{g L}^{-1}) \cdot V$$

$$m_{PANI} = (0,010\,056\,6\text{g L}^{-1}) \cdot (1,00 \times 10^{-3}\text{L})$$

$$m_{PANI} = 1,01 \times 10^{-5}\text{g}$$