

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC  
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E  
TECNOLOGIA - UNACET**

**CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**LUANA FRANCISCO VIEIRA**

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLI {ESTIRENO-CO-ACRILONITRILA}  
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL PELO PROCESSO *SPIN*  
*COATING***

**CRICIÚMA**

**2014**

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC  
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E  
TECNOLOGIA - UNACET**

**CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**LUANA FRANCISCO VIEIRA**

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLI {ESTIRENO-CO-ACRILONITRILA}  
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL PELO PROCESSO *SPIN  
COATING***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade do Extremo Sul Catarinense (Unesc), para obtenção do grau de Engenharia de Materiais no Curso Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense-Unesc.

Orientador: Prof. Dr. Luciano da Silva

**CRICIÚMA**

**2014**

**LUANA FRANCISCO VIEIRA**

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLI {ESTIRENO-CO-ACRILONITRILA}  
PARA APLICAÇÃO EM CELULAS A COMBUSTÍVEL PELO PROCESSO *SPIN*  
*COATING***

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela banca examinadora para obtenção do grau de Engenheira de Materiais no Curso Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense – Unesc, com linha de pesquisa em otimização de processos de fabricação.

Criciúma, 26 de junho de 2014.

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Luciano da Silva– Doutor – UNESC – Orientador

Prof. Marcos Marques da Silva Paula – Doutor – UNESC

Prof. Tiago Elias Allievi Frizon – Doutor – UNESC

Dedico à minha família por todo o apoio, compreensão, esforço e amor. É inenarrável o quanto são importantes na minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus, por me dar forças para que conseguisse suportar toda a dificuldade encontrada em todo percurso até aqui.

A Unesc e ao curso de Engenharia de Materiais pela estrutura disponível, ensino de excelência, e que, com sua infra-estrutura proporcionou a conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador, Professor Dr. Luciano da Silva, pela paciência, apoio, companheirismo e orientação dedicados desde o início dos meus trabalhos como Iniciação Científica. Ao professor Dr. Marcos Marques, pelos puxões de orelha, quando necessário e pela ajuda para interpretação de experimentos.

Ao grupo de pesquisa LAPEM/LASICOM que mais que um grupo de estudantes pesquisadores, foram meus amigos durante toda essa jornada percorrida. Elton, Cris, Gina, Rose, César, Fred, Léo, Zé obrigada por tudo. Aos professores Dr. Tiago Frizon e Dr. Alexandre Dal-Bó pela ajuda quando necessitei.

Aos amigos que conquistei durante os cinco anos de faculdade. As minhas grandes amigas Tatiana Macan e Sabrina Martins, pela parceria, pelas longas tardes de estudos, desespero e risadas. Levarei para sempre em meu coração.

Minhas amigas araranguenses, Mariana, Thabata e Charlene, que sempre me apoiaram e que entenderam o meu afastamento devido às dificuldades encontradas durante o curso.

Ao meu pai, Eloir, pelo esforço que tem dedicado por todos esses anos, por incentivar a nunca desistir dos meus sonhos, por ter proporcionado a oportunidade de concluir meus estudos. A minha mãe, Magda, por todo seu amor e por ensinar a superar todos os obstáculos encontrados. Ao meu sobrinho, Rodrigo, e minha irmã, Viviane por todo o companheirismo, felicidade e carinho que me proporcionam. A toda a minha família que esteve ao meu lado sempre.

A todos que fizeram parte, de alguma forma, para a conclusão deste trabalho.

*“Sem sonhos, as perdas se tornam insuportáveis, as pedras do caminho se tornam montanhas, os fracassos se transformam em golpes fatais. Mas se você tiver grandes sonhos, seus erros produzirão crescimento, seus desafios produzirão coragem. Nunca desista de seus sonhos.”*

Augusto Cury

## LISTA DE ABREVIATURAS

PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell

CC – Células a combustível

AFC – Alkaline Fuel Cell

PAFC – Phosforic Acid Fuel Cell

MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell

DMFC – Direct Methanol Fuel Cell

PTFE – Politetrafluoretileno

CVD – Chemical Vapor Deposition

Tg – Temperatura de transição vítrea

ABS – Acrilonitrila - butadieno - estireno

SAN – estireno - acrilonitrila

PSAN – Poli {estireno – co – acrilonitrila}

Ar – Argônio

THF – Tetrahydrofurano

DMSO – Dimetilsulfóxido

## RESUMO

O desenvolvimento de novas técnicas de fabricação de filmes finos, com base nos materiais de engenharia, vem sendo o grande foco de estudos devido sua infinidade de aplicações seja em células solares, células a combustível, dispositivos fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, entre outros. Membranas de condução protônica a base de hidrocarbonetos aromáticos sulfonados, apresentam excelente estabilidade térmica e química, razoável resistência mecânica e capacidade de formação de filmes. Para melhores aplicações dos materiais poliméricos, processos para obtenção de filmes vêm sendo desenvolvidos e estudados. Poli {estireno – co – acrilonitrila} sulfonado foram obtidos por sulfonação direta no copolímero previamente sintetizado, caracterizados por espectroscopia vibracional (FTIR), onde se pode sugerir a obtenção dos copolímeros devido o alargamento das bandas vibracionais em  $3451\text{ cm}^{-1}$  e  $1227\text{ cm}^{-1}$  caracterizando a vibração de estiramento do ácido sulfônico. Quanto à estabilidade térmica, o copolímero puro apresentou uma boa estabilidade até  $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As microscopia de força atômica (MFA) proporcionaram a visualização da morfologia das membranas preparadas. Por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) os copolímeros puro e sulfonado apresentaram condutividade de  $0,177\text{ S/cm}$  e  $1,064\text{ S/cm}$ . As membranas obtidas pelo processo *spin coating* apresentaram melhor espalhamento devido à força aplicada no processamento e conseqüentemente uma melhor homogeneidade nos filmes.

**Palavra-chave:** Membranas poliméricas, poli {estireno-co-acrilonitrila}, células a combustível, *spin coating*.



## ABSTRACT

The development of new techniques for thin films based on engineering materials, has been the focus of extensive studies because of its infinity of applications is in solar cells, fuel cells, photovoltaic devices, photoluminescent sensors, among others. Membranes for proton conduction-based sulfonated aromatic hydrocarbons, exhibit excellent thermal and chemical stability, mechanical strength and reasonable ability to form films. For best applications of polymeric materials, processes for obtaining films have been developed and studied. Poly {styrene - co - acrylonitrile} sulfonate were obtained by direct sulfonation in previously synthesized copolymer, characterized by vibrational spectroscopy (FTIR), which may suggest getting the copolymers due extending the vibrational bands at  $3451\text{ cm}^{-1}$  and  $1227\text{ cm}^{-1}$  featuring vibration stretching of sulfonic acid. Regarding the thermal stability, the pure copolymer showed good stability up to  $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The atomic force microscopy (AFM) provided visualization of the morphology of the prepared membranes. By electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and the pure sulfonated copolymers exhibited electrical conductivity of  $0,177\text{ S/cm}$  and  $1,064\text{ S/cm}$ . The membranes obtained by spin coating process showed better spreading due to the force applied to the processing and consequently a better homogeneity of the films.

**Key-words:** Polymeric membranes, poly {styrene-co-acrylonitrile}, fuel cells, spin coating

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01. Cronograma histórico das células a combustível. _____	16
Figura 02. Componentes de uma célula a combustível. _____	17
Figura 03. Representação esquemática de uma célula a combustível e seu funcionamento. _____	19
Figura 04. Estrutura molecular de Nafion®. _____	20
Figura 05. Representação de tensão de expansão e compressão. _____	25
Figura 06. Ilustração de uma extrusora balão. _____	26
Figura 07. Linha de extrusão plana. _____	27
Figura 08. Sistema de extrusão – laminação de filmes poliméricos. _____	28
Figura 09. Sistema <i>casting</i> com aquecimento. _____	29
Figura 10. Representação esquemática de obtenção de filmes pelo processo <i>casting</i> . _____	30
Figura 11. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>dip coating</i> . _____	31
Figura 12. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>spin-coating</i> _____	32
Figura 13. Representação da mudança das propriedades com o aumento da massa molar. _____	34
Figura 14. Estrutura química do poliestireno. _____	36
Figura 15. Estrutura química do poliacrilonitrila. _____	37
Figura 16. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>spin coating</i> _____	43
Figura 17. Ensaio eletroquímico. _____	44
Figura 18. Setup do equipamento <i>spin coating</i> . _____	47
Figura 19. Ilustração da localização do spin coating utilizado. _____	48
Figura 20. Espectros de FTIR (a) poli {estireno-co-acrilonitrila} (b) poli{estireno-co-acrilonitrila} sulfonado. _____	49
Figura 21. Termograma dos copolímeros (a) poli {estireno – co – acrilonitrila} (b) poli {estireno – co – acrilonitrila} sulfonado. _____	50
Figura 22. Filmes de PSAN puro por <i>casting</i> e <i>spin coating</i> . _____	51
Figura 23. Filmes de PSAN sulfonado por <i>spin coating</i> e <i>casting</i> . _____	52

Figura 24. Micrografia do filme de copolímero poli {estireno – co – acrilonitrila}.	53
Figura 25. Micrografias PSAN, escala 10 $\mu\text{m}$ .	53
Figura 26. Micrografia PSAN – Espessura do filme.	54
Figura 27. Micrografia PSAN – Linha 3D	54
Figura 28. Micrografias PSAN Sulfonado.	55
Figura 29. Micrografia PSAN Sulfonado – Medida das elevações.	55
Figura 30. Micrografia PSAN Sulfonado – Linha 3D	56
Figura 31. Curva de impedância – PSAN.	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Solubilidade do PSAN. _____	<b>46</b>
Tabela 02. Solubilidade do PSAN Sulfonado. _____	<b>46</b>
Tabela 03. Parâmetros realizados e suas características. _____	<b>47</b>
Tabela 04. Parâmetros de condutividade e resistência obtidos. _____	<b>57</b>

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	16
2.1.1 Células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons - PEMFC	17
2.1.2 Nafion <sup>®</sup>	19
2.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS	21
2.2.1 Filmes finos	22
2.3 PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DE FILMES FINOS	25
2.3.1 Processo de obtenção de filmes por extrusão	25
2.3.2 Processo de obtenção de filmes por <i>casting</i>	29
2.3.3 Processo de obtenção de filmes por <i>dip coating</i>	30
2.3.4 Processo de obtenção de filmes por <i>spin coating</i>	31
2.4 MATERIAIS ORGÂNICOS	33
2.4.1 Polímeros	34
2.4.2 Copolímero	35
2.5 POLI {ESTIRENO-CO-ACRILONITRILA} - PSAN	36
2.5.1 Polímeros sulfonados	39
3 OBJETIVOS GERAIS	40
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS	41
4.2 SÍNTESE DO POLI {ESTIRENO – CO – ACRILONITRILA} (80:20)	41
4.3 SÍNTESE DO POLI {ESTIRENO – CO – ACRILONITRILA} (80:20) SULFONADO	41
4.4 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA EXECUÇÃO DO PROCESSO	42
4.5 PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS PELO MÉTODO <i>CASTING</i>	42
4.6 PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS PELO MÉTODO <i>SPIN COATING</i>	42
4.7 CARACTERIZAÇÃO	43

4.7.1 Espectroscopia de Infravermelho - FTIR	43
4.7.2 Análise Termogravimétrica – TGA	43
4.7.3 Microscopia Força Atômica – AFM	43
4.7.4 Espectroscopia eletroquímica de impedância – EIS	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1 ESPECTROSCOPIA DE FTIR	48
5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA	49
5.3 ANÁLISE DE PROCESSO	51
5.4 MICROSCOPIA FORÇA ATÔMICA – MFA	52
5.4.1 Caracterização por MFA do copolímero poli {estireno – co – acrilonitrila}	52
5.4.2. Caracterização por AFM do copolímero poli {estireno-co-acrilonitrila} sulfonado	55
5.5 ESPECTROSCOPIA ELETROQUÍMICA DE IMPEDÂNCIA – EIS	56
6 CONCLUSÕES	59
REFERÊNCIAS	60

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente a evolução dos materiais vem acontecendo de maneira rápida considerando-se assim uma tecnologia fundamental para o desenvolvimento de novos e aperfeiçoados materiais. Esta tecnologia fundamental proporciona a preparação de novos projetos estruturais, novos dispositivos elétricos eletrônicos, novos conservadores de energia e muitos outros (ASHBY, 2007).

A evolução dos filmes finos tem papel importante nas indústrias de alta tecnologia, inicialmente na microeletrônica, porém com a necessidade de novos dispositivos mais compactos e mais eficientes, novos materiais são constantemente desenvolvidos. Alguns exemplos do uso de filmes finos podem ser visto em dispositivos ópticos, sensores térmicos, membranas, células solares, células a combustível entre outros.

O aparecimento das aplicações em nanotecnologia utilizando filmes finos proporcionou um amplo campo de pesquisa para aprimoramento de novos dispositivos.

O Brasil é o oitavo maior consumidor de energia total e o 10º maior produtor do mundo (EIA, 2013). Apesar de possuir hidrelétricas, sistema de captação da energia provinda da força dos ventos, aerogeradores (energia eólica), a grande demanda faz com que constantemente sejam incentivados investimentos em fontes alternativas de geração de energia. Da mesma forma, o alto índice de poluição associada aos combustíveis fósseis também tem contribuído expressivamente para o desenvolvimento destas tecnologias alternativas de geração de energia (JACOBSON, 2005). Neste contexto, as células a combustível são reconhecidas como a tecnologia mais promissora para aplicações móveis e estacionárias, pois segundo Frano (2005, p.1) Células a Combustível de Eletrólito Polimérico (PEMFC) são dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica, livres de poluentes.

O intuito deste trabalho é desenvolver membranas poliméricas de poli {estireno - co - acrilonitrila} sulfonado e não sulfonado pelo processo *spin coating* e *casting*. O objetivo é avaliar a homogeneidade dos filmes obtidos em diferentes processos e definir parâmetros de processamento para determinadas aplicações, especificamente, aplicações em células a combustível.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O ritmo de contaminação ambiental e a escassez dos recursos não-renováveis do planeta são temas constantes em discussões sobre estratégias de geração de energia. A crise energética e econômica devido à carência de combustíveis será inevitável em um futuro muito próximo, se não houver investimentos maciços tanto por órgãos governamentais quanto por instituições privadas, envolvidas com geração e consumo de energia (MME, 2009).

Segundo estatísticas realizadas pelo *U.S. Energy Information Administration* (EIA) o consumo de energia primária total no Brasil aumentou em mais de um terço na última década, devido o crescimento econômico sustentável. Em 2010 pesquisas apontaram que o país era o 10º maior produtor de energia do mundo, obtendo progressos no aumento da sua produção total de energia, em especial do petróleo e etanol, podendo se transformar em um dos maiores produtores de petróleo do mundo.

O aumento da eficiência energética pode ser avaliado não só pelo aumento de oferta de energia como também pela utilização mais eficiente. Neste contexto, a utilização de materiais mais eficientes seja pela ampliação de propriedades seja pela versatilidade de utilização, são constantemente alvo do desenvolvimento nas indústrias. Por exemplo, Loeb e Sourirajan no início da década de 60 obtiveram a primeira membrana assimétrica de acetato de celulose pelo processo de inversão de fase, tornando possível a obtenção de um fluxo permeável o suficiente para viabilizar, economicamente, os processos de separação por membranas (DE SOUZA, 2006).

O recente desenvolvimento da nanotecnologia relacionada a filmes finos proporcionou um amplo campo de pesquisa para aprimoramento de novos dispositivos. A possibilidade de utilização de nanosensores, nanocarreadores, nanofármacos entre outros, é o exemplo deste novo campo de investigação que vem se consolidando.

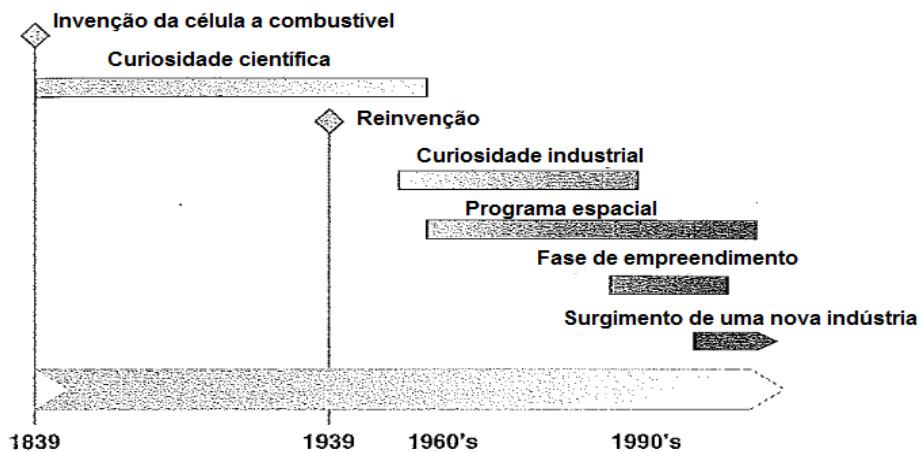
O desenvolvimento de novas técnicas de fabricação de filmes finos, com base nos materiais de engenharia, vem sendo o grande foco de estudos devido sua infinidade de aplicações seja em células solares, células a combustível, dispositivos fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, entre outros.



## 2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Em 1839, William Robert Grove desenvolveu a primeira célula a combustível, utilizando como materiais combustíveis, oxigênio e hidrogênio, eletrodos de platina imersos em ácido sulfúrico, denominando-os como bateria voltaica gasosa. O inglês Francis T. Bacon colocou em prática os estudos em células a combustível em meados de 1937 e até o final da década de 50 desenvolveu uma célula a combustível de 6kW. Na década de 1960 a General Electric (GE) utilizou poliestireno sulfonado como eletrólito sólido em células a combustível; contudo, foram trocadas por membranas de Nafion<sup>®</sup> que apresentam propriedades melhoradas e que se aplicam até hoje (BARBIR, 2005).

Figura 01. Cronograma histórico das células a combustível.



Fonte: BARBIR, 2005.

As células a combustível podem ser classificadas conforme a natureza do eletrólito e sua temperatura de operação. Quanto a temperatura de operação tem-se células a combustível de baixa temperatura, em torno de 100 °C, média com funcionalidade a 200 °C e de alta temperatura onde opera acima de 1000 °C (OENNING, 2012).

Com relação à natureza do eletrólito, as células a combustível (CC) podem ser classificadas em CC alcalina (AFC – Alkaline Fuel Cell), CC de ácido fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell), CC de carbonatos fundidos (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell), CC de óxido sólido, CC de membrana polimérica de troca protônica (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell) e por fim, CC de

metanol direto (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell).

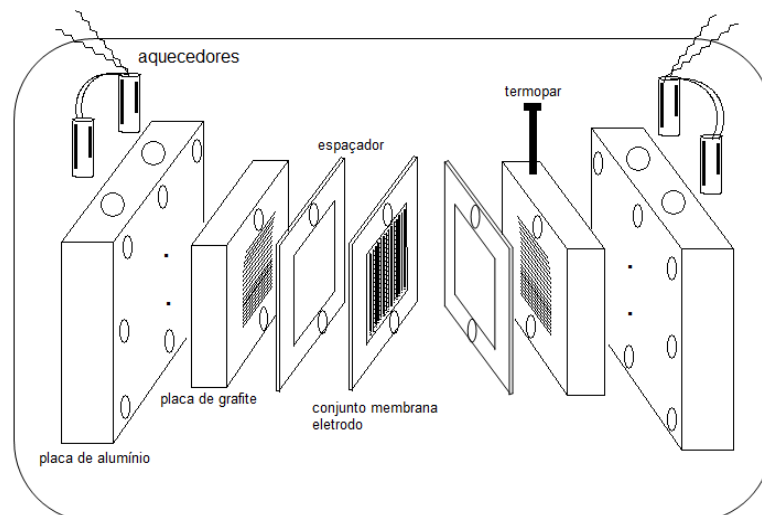
Dentre todos os tipos de CC apresentadas as que têm chamado maior atenção são as células a combustível de eletrólito polimérico, em função de condição de operação e possibilidade de utilização em dispositivos móveis.

### 2.1.1 Células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons - PEMFC

As CC são dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica e calor. Entretanto para as PEMFC o hidrogênio é o combustível mais conveniente devido principalmente, a sua alta reatividade eletroquímica e nível de poluição praticamente nulo. Porém, estocar e transportar hidrogênio tem representado um problema bastante complexo. Com isso uma alternativa é a produção direta do hidrogênio a partir da reforma de outros combustíveis, tais como, metanol, etanol e gás metano para utilização direta na célula a combustível (SILVA, 2011).

O layout de uma CC de membrana polimérica apresenta como componentes uma camada de catalisador anódica, eletrólito, uma camada de catalisador catódica, interconectores, placas e isoladores, que tem a função de evitar a saída de gases do ânodo e cátodo. A Figura 02 apresenta os componentes de uma célula a combustível de eletrólito polimérico.

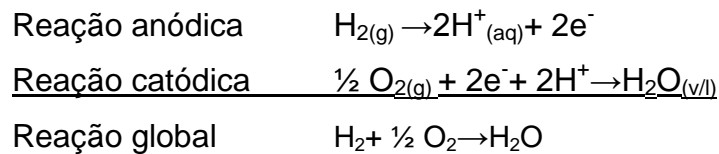
Figura 02. Componentes de uma célula a combustível.



Fonte: O autor, 2014.

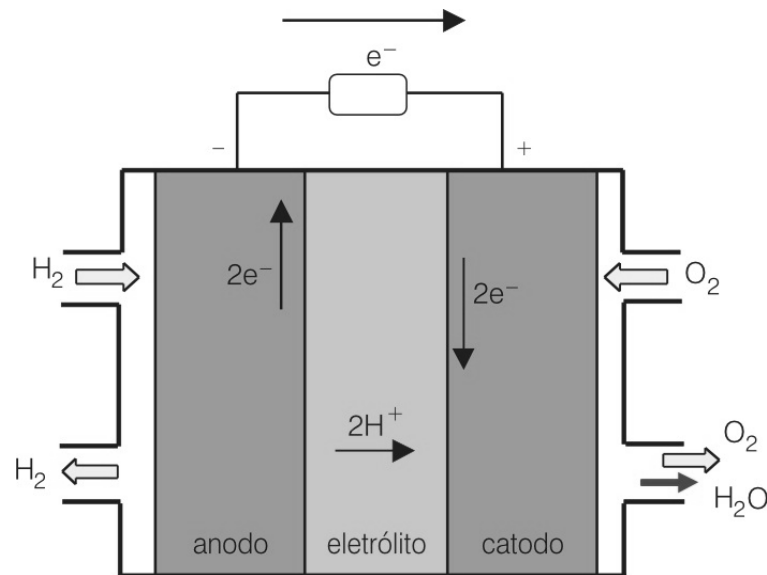
Os eletrodos desta célula são compostos por duas camadas funcionais distintas, a camada difusora constituída de tecido de carbono e a camada catalítica de platina suportada em carbono. A camada difusora tem como funções o transporte do gás reagente, facilitar a remoção dos produtos e conectar eletricamente a camada catalisadora aos circuitos elétricos externos, atuando também como suporte mecânico do eletrodo. Já a camada catalisadora tem como função proporcionar a reação eletroquímica e está diretamente acoplada ao eletrólito polimérico condutor de prótons. Os eletrodos estão em contato com placas que contêm canais através dos quais um combustível gasoso é distribuído ao ânodo e um gás oxidante é distribuído ao cátodo (GERALDES, 2008).

A reação decorrente das superfícies dos eletrodos, em cada meia célula, pode variar de acordo com o tipo de célula a combustível, porém nas células de membrana polimérica (PEMFC) as reações redox são as seguintes:



Um esquema simplificado para demonstração de funcionamento de uma célula a combustível é mostrada na Figura 03. O sistema de funcionamento de uma CC constitui-se basicamente de dois eletrodos porosos separados por um eletrólito. Onde no eletrodo negativo, o ânodo, ocorre à oxidação do combustível e a formação de prótons que são transportados através do eletrólito até atingir o eletrodo positivo, cátodo, onde ocorre a redução do ar, resultando em água. Completando o sistema, elétrons provenientes da reação de oxidação do combustível circulam em um circuito externo, realizando assim um trabalho elétrico (GERALDES, 2008).

Figura 03. Representação esquemática de uma célula a combustível e seu funcionamento.



Fonte: GERALDES, 2008.

Alguns requisitos básicos são exigidos para utilizar a membrana polimérica como eletrólito em células a combustíveis, a saber:

- Boa condutividade protônica;
- Estabilidade química e térmica;
- Propriedades mecânicas (resistência, processabilidade e flexibilidade).
- Baixa permeabilidade aos gases combustíveis;
- Baixo custo.

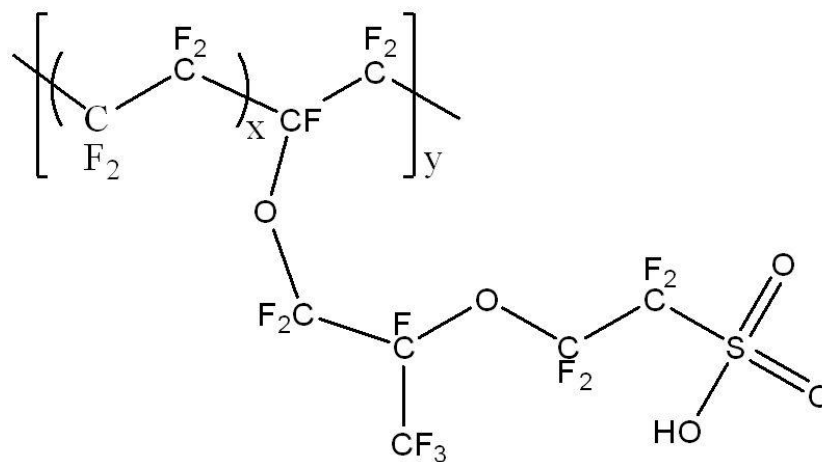
A membrana comercialmente disponível, atualmente, é o Nafion<sup>®</sup> fabricado pela DuPont.

### 2.1.2 Nafion<sup>®</sup>

Como já citado anteriormente, CC de membrana polimérica são constituídas de um eletrólito, que separa fisicamente os dois eletrodos. Em 1966, a empresa americana DuPont desenvolveu um filme polimérico chamado Nafion<sup>®</sup>, a qual é utilizado atualmente como eletrólito padrão em CC. Trata-se de um polímero fluorado, com cadeia principal politetrafluoretileno (PTFE), similar ao Teflon<sup>®</sup>. Como apresentado na Figura 04, na estrutura molecular do polímero, pode-se observar

que a cadeia principal está associada a uma fase hidrofóbica e a cadeia lateral é composta por grupos de éter vinila com íons sulfônicos ( $\text{SO}_3^-$ ) terminais. A presença da unidade sulfona terminal é o que diferencia a Nafion<sup>®</sup> do Teflon<sup>®</sup>.

Figura 04. Estrutura molecular de Nafion<sup>®</sup>.



Fonte: O autor, 2014.

Uma das propriedades relacionadas à membrana de Nafion<sup>®</sup> é seu tempo de vida útil que corresponde à aproximadamente 60000 horas em condições de operação de uma CC. Outra propriedade interessante para o Nafion<sup>®</sup> é sua resistência à tração, apresenta valores de resistência de 40 MPa e um alongamento de aproximadamente 200% em ambiente com 50% de umidade relativa a 23 °C (OENNING, 2007 apud BASU, 2012).

Um aspecto muito importante deste material é em relação à sua morfologia que são diferenciadas, pois a cadeia principal (TFE) apresenta hidrofobicidade e os grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  que apresentam hidrofiliicidade. Esses grupos hidrofílicos proporcionam a absorção de grande quantidade de água (até 50% em peso) e é nesta região que ocorre a movimentação de íons  $\text{H}^+$ .

Apesar de apresentar muitas vantagens e operar adequadamente em células a combustível, as membranas de Nafion<sup>®</sup> também apresentam algumas desvantagens, dentre elas podemos citar a necessidade de hidratação para utilização, o que restringe a temperatura de operação (abaixo de 100 °C), a dependência de catalisadores mais eficientes o que eleva o custo destes materiais e a permeabilidade a combustíveis líquidos o que restringe a utilização de etanol e metanol como combustível para este tipo de dispositivo. São estas restrições que

impulsionam pesquisas em novos materiais com intuito de substituir as membranas de Nafion<sup>®</sup>, que sejam mais eficientes e/ou de menor custo.

## 2.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS

As membranas comerciais surgiram pela gelificação de soluções poliméricas. Nos anos 70 ocorreu o surgimento das primeiras membranas assimétricas, produzidas por inversão de fase e ainda alguns anos depois houve o surgimento das membranas compósitas e cerâmicas.

Uma membrana sintética é uma fase permeável ou semipermeável, sendo muitas vezes um polímero fino no estado sólido, o que restringe o movimento de certas espécies. Esta membrana é uma barreira que controla as velocidades relativas de transporte de várias espécies por meio de si e, assim, como com todas as separações, dá um produto empobrecido em certos componentes e um segundo produto concentrado desses componentes (MARK, 1990).

As membranas poliméricas podem ser obtidas a partir de polímeros/copolímeros puros ou a partir de compósitos. As membranas obtidas de polímeros/copolímeros puros, chamadas membranas simétricas podem ser porosas ou não porosas (homogêneas) ou ter poros cilíndricos. Já as membranas obtidas de compósitos, chamadas membranas assimétricas, em função da composição, possuem estrutura não uniforme tanto na porosidade quanto na capacidade condutora e catalítica (SOUZA, 2006).

Membranas simétricas são caracterizadas por constituírem estrutura uniforme, são geralmente produzidas pelos seguintes métodos:

Sinterização ou estiramento - para a fabricação de membranas microporosas;

Casting - para a fabricação de membranas de troca iônica e membranas de pervaporação;

Inversão de fases e de corrosão – são fabricadas membranas porosas que são utilizadas em diálise;

Extrusão - materiais produzidos por este processo para obter membranas de difusão para permeação de gás e pervaporação. (MARK, 1990).

Membranas baseadas nos copolímeros de estireno ou imidazol vem

sendo desenvolvidas para obter sistemas com elevada estabilidade térmica e condutividade. A condução de prótons em membranas pode ser interpretada como o mecanismo veicular. Membranas de nano compósito exibem aprimorada estabilidade e condutividade comparando com a membrana já conhecida de Nafion<sup>®</sup> puro (SILVA et al, 2008).

### **2.2.1 Filmes finos**

De acordo com Tatsch (1998, p.1) filmes finos desempenham uma função essencial nos dispositivos e circuitos integrados. Comumente são utilizados na comunicação entre dispositivos, nas conexões das regiões ativas de um dispositivo, no acesso externo aos circuitos, para isolar camadas condutoras, como elementos estruturais, para proteger as superfícies do ambiente externo, como fonte de dopante e como barreira para a dopagem.

Filmes finos podem ser classificados quanto sua simetria, podendo ser simétrica ou assimétrica em relação a sua estrutura. Podem ser sólido ou líquido, neutro ou iônico. Quanto à configuração, podem ser densos ou porosos. Quanto à espessura a membrana pode ser de tal espessura que uma de suas dimensões seja muito menor do que as outras duas. Geralmente as membranas são classificados em filmes espessos (espessura maior que 1  $\mu\text{m}$ ) e finos (espessura igual ou menor que 1  $\mu\text{m}$ ) (SIGAUD, 2005, p. 45).

Citando como exemplo, filmes finos são utilizados na fabricação dos circuitos VLSI com isso deve-se apresentar características rigorosamente controladas, tais como, a espessura, estrutura atômica e composição química devem ser uniformes, com baixa densidade de defeitos e mínima contaminação por partículas (TATSCH, 1998).

Uma característica importante dos filmes é a aderência a superfície, energia de interface e eficiência de cobertura. Para geometrias de dispositivos reduzidas, tem-se como resultado circuitos com superfícies bastante rugosas, com isso, os filmes neles depositados devem ter boa aderência, baixa tensão e prover uma boa cobertura.

Tatsch (1998, p.1) ainda afirma que,

[...] normalmente as propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma maciça devido à influência da superfície; a relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme.

As propriedades dos filmes são diretamente dependentes dos processos de preparação. Podem ser divididos em dois grupos fundamentais, os processos de formação de filmes:

Crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo, podendo ocorrer à oxidação e a nitretação térmica do silício e a obtenção de silicetos pela reação do silício com filmes metálicos depositados.

Crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato.

Considerando o segundo grupo para formação de filmes, estão relacionados mais três subgrupos, são estes:

1) Deposição química a partir da fase vapor. Denominado CVD (Chemical Vapor Deposition), a formação dos filmes ocorre pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato. É denominado epitaxia quando este processo é realizado para formar filmes monocristalinos.

2) Deposição física a partir da fase vapor. Neste caso o processo consiste na formação de filme fisicamente através de uma fonte podendo ser esta, a temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*Sputtering*), e como vapor se deslocam até o substrato onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão.

3) Deposição a partir de líquidos: neste processo a espécie, em forma líquida, é gotejado e centrifugado sobre o substrato, sendo este conhecido pelo processo *spin coating*.

Segundo Wolff (2007, p. 1) o processo de deposição superficial envolve variáveis diversas, tais como, tempo, temperatura de exposição, pressão, mistura dos gases. Essas variáveis devem ser controladas para se determinar a estrutura da camada depositada. Ademais, deve-se enfatizar que as características e propriedades do componente mecânico tratado superficialmente podem ser fortemente dependentes do material do substrato utilizado, em função da resposta do conjunto como um todo, ou seja, da interação entre o filme depositado e o material a ser revestido.



### 2.2.1.1 Propriedades mecânicas

São características básicas dos filmes finos apresentarem aderência e tensão interna favoráveis para diversas aplicações.

Entendem-se por aderência a interação do material com o substrato, para isto a aderência de um filme depositado deve ser boa. Esta propriedade depende dos procedimentos de limpeza e da rugosidade do substrato. Em alguns casos uma pequena rugosidade pode aumentar a aderência por proporcionar uma maior área de contato. Porém se apresentar rugosidade excessiva pode gerar defeitos de cobertura prejudicando a adesão (TATSCH, 1998).

A aderência pode ser qualitativamente verificada colando-se uma fita adesiva sobre a superfície. Ao se remover a fita o filme deve permanecer sobre o substrato. Outro método consiste em se raspar a superfície do filme com uma ponta de aço-cromo com tensões variadas até que o filme seja removido. Esta tensão crítica dá informações sobre a aderência (TATSCH, 1998)

Outra propriedade importante é a tensão interna, esta pode ser tensão de compressão ou de expansão, conforme mostra Figura 05. Tensão de compressão proporciona ao filme a tendência de expandir paralelamente à superfície do substrato, o que em muitos casos podem formar descontinuidades na superfície. Já filmes com tensões de expansão tendem a se contrair paralelamente ao substrato, podendo apresentar fissuras ao exceder seu coeficiente de elasticidade.

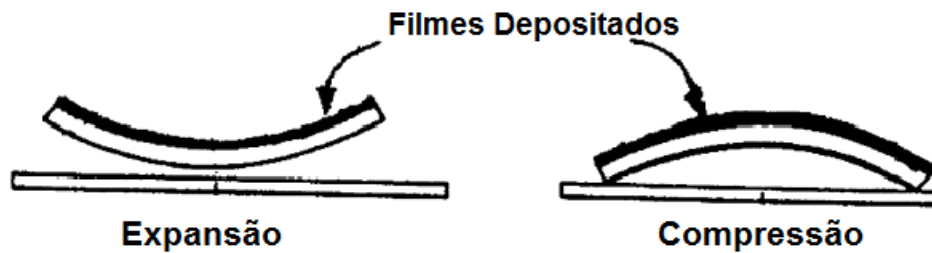
Decorrentes da tensão total de um filme estão presentes outras três tensões, que são:

a) Tensão térmica - resulta dos diferentes coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato;

b) Tensão externa – podendo ser proveniente de outro filme.

c) Tensão intrínseca - está relacionada com a estrutura do filme e, portanto, é fortemente dependente de parâmetros como temperatura de deposição, espessura, taxa de deposição, pressão de processo e tipo de substrato.

Figura 05. Representação de tensão de expansão e compressão.



Fonte: TATSCH, 1998.

## 2.3 PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DE FILMES FINOS

### 2.3.1 Processo de obtenção de filmes por extrusão

Este método de processamento é utilizado em escala industrial desde o início do século XIX, inicialmente para fabricação de tubos de chumbo e posteriormente, estendido a outros tipos de materiais. A extrusão também é um processo utilizado na fabricação de produtos de material cerâmico, eletrodos de carbono, bastão de grafite e polímeros (BARRA, 2011).

Para materiais poliméricos, várias são as técnicas de extrusão existentes nas indústrias de transformação, dentre elas, destaca-se a extrusão de tubos, extrusão de filmes tubulares, extrusão de filmes planos, processo de extrusão-laminação, processo de co-extrusão, processo de revestimento de arames.

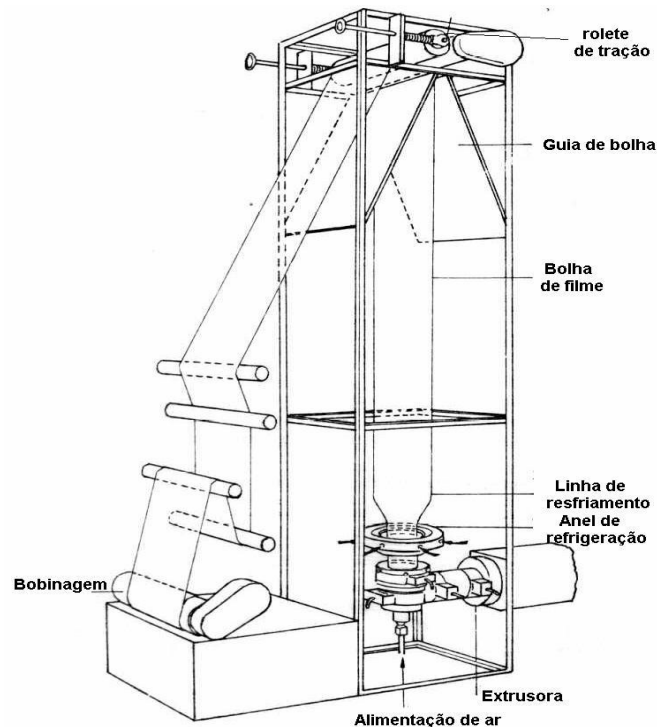
#### 2.3.1.1 Processo de extrusão de filmes tubulares.

Este processo é popularmente conhecido como extrusão balão, por apresentar na saída da matriz uma espécie de balão polimérico. O processo consiste na alimentação de uma matriz tubular cujo anel de saída tem uma abertura delgada. Assim o tubo anular sofre expansão na forma de um balão por meio de um fluxo de ar soprado através do torpedo. O resfriamento do filme ocorre por meio de outro jato de ar cuidadosamente controlado. O fechamento do balão e obtenção do filme polimérico é realizado por meio de rolos de pressão e tração, decorrente de um sistema de calandragem. O material final é então bobinado sob tensão constante.

Como resultado deste processo é a obtenção de filmes estirados

longitudinalmente e transversalmente. A espessura e largura do produto final são controladas pela velocidade de extrusão e do tamanho do balão. A orientação molecular no sentido longitudinal e transversal é o que proporciona a resistência mecânica do filme.

Figura 06. Ilustração de uma extrusora balão.



Fonte: BARRA, 1988 apud BLASS, 2011.

Através da extrusão balão podem-se produzir filmes rígidos, flexíveis e semi-rígidos, com espessuras inferiores a 20  $\mu\text{m}$ . A extrusão balão é conhecida pela fabricação de sacos plásticos. Porém, a sua produtividade tende a ser baixa, em virtude do tempo elevado que é necessário para o resfriamento do balão. São utilizadas também extrusão de filmes descendentes e horizontais para a fabricação de sacos plásticos (BARRA, 2011).

O resfriamento do balão é de extrema importância para obtenção de filmes, pois a bolha ou balão chega achatada nos cilindros de compressão, caso o filme não esteja suficientemente frio as extremidades podem colar entre si. Com isso, deve-se resfriar adequadamente o balão de forma simétrica e estável para impedir a tendência do filme unir-se ao passar pelos cilindros de compressão (BARRA, 2011).

### 2.3.1.2 Processo de extrusão filmes planos.

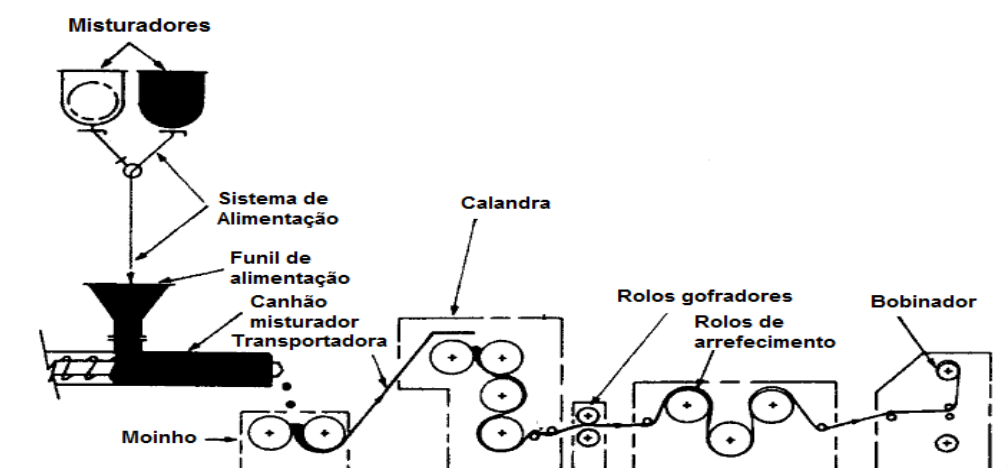
Outro processo de extrusão, para obtenção de filmes, é a extrusão de filmes planos. O princípio deste processamento é o mesmo decorrente do processo de extrusão balão, diferenciando-se da matriz. A matriz da extrusora é plana com largura e espessura adequadas às especificações solicitadas. A fabricação do filme ocorre pelo amolecimento ou fusão do material que alimenta a matriz obtendo as dimensões da chapa final.

Após passar pela matriz o filme é então resfriado para adquirir a forma final. Este resfriamento se dá pelo contato do filme polimérico com os rolos (calandras) como apresenta a Figura 07. As chapas obtidas são armazenadas em bobinas.

Algumas vantagens deste processo são a obtenção de filmes finos orientados preferencialmente na direção de máquina, isso ocorre devido o estiramento proporcionado pelas calandras de bobinagem e pelo resfriamento rápido do material fundido, diferenciando do processo de extrusão balão. O tratamento térmico realizado logo após a extrusão limita o crescimento de esferulitos em polímeros semicristalinos, o que pode assegurar a obtenção de filmes mais transparentes e brilhantes.

O processo de extrusão plana possibilita operar em altas temperaturas mantendo assim altas taxas de produção. Por trabalhar a elevadas temperaturas garante o mínimo de irregularidades na superfície do filme.

Figura 07. Linha de extrusão plana.



Fonte: ROSATO, 1998.

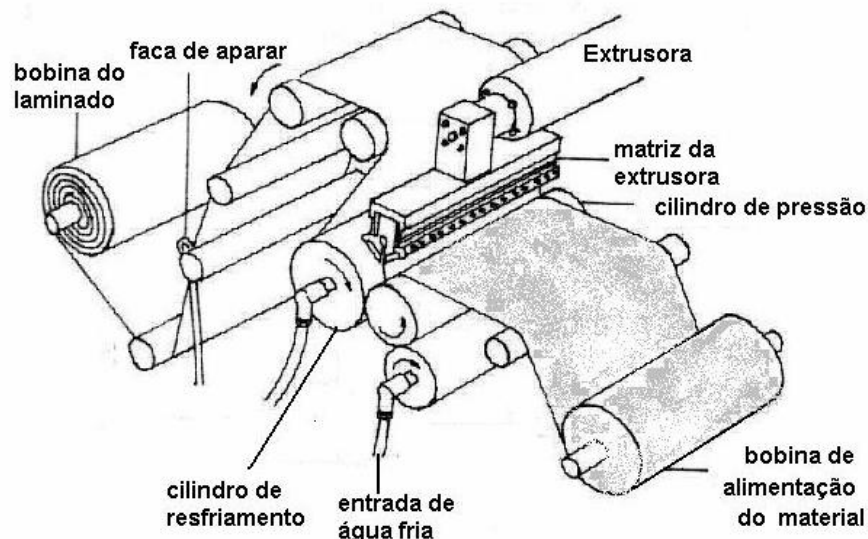
### 2.3.1.3 Processo de extrusão-laminação

Na laminação de filmes pelo processo de extrusão-laminação ocorre a aderência de um filme industrializado a um substrato móvel por meio da aplicação de pressão e calor. A camada de filme polimérico pode ser aderida na superfície de papel, tecidos, filmes metálicos dentre outros substratos (BARRA, 2011).

O processo de extrusão-laminação apresenta similaridade a outros processos para produção de filmes. O filme laminado pode ser utilizado para colar dois substratos ou agir como uma superfície funcional ao substrato (DOW, 2014).

Durante o processamento o filme polimérico, ainda amolecido, é aplicado sob pressão ao material de recobrimento, o substrato, como apresenta a Figura 08. O substrato é alimentado continuamente em uma posição de desbobinamento, passando sobre o cilindro de pressão. Para mudança na espessura da camada aplicada deve-se regular a velocidade de fluxo da massa fundida e pela velocidade do substrato (BARRA, 2011).

Figura 08. Sistema de extrusão – laminação de filmes poliméricos.



Fonte: BARRA, 1988 apud BLASS, 2011.

Polímeros comumente utilizados para co-laminação são poliestireno, polietileno de alta densidade, poli (metacrilato de metila) e poli (cloreto de vinila).

### 2.3.2 Processo de obtenção de filmes por *casting*

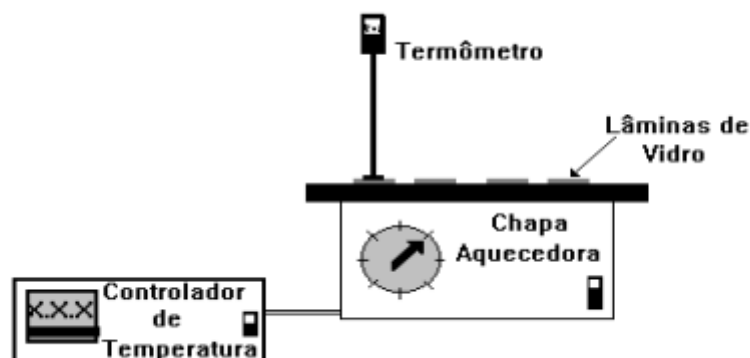
Uns dos métodos mais utilizados para preparação de filmes poliméricos finos e homogêneos são realizados pela técnica de *casting*.

O método *casting*, consiste na evaporação de uma solução polimérica sobre um substrato. Este processo pode ocorrer utilizando aquecimento, por redução pressão ou, lentamente em condição normal de temperatura e pressão. Apesar de ser um processo simples, a qualidade do filme depende diretamente da condição de preparação utilizada e não é padrão, isto é, para cada conjunto solvente/soluto, o resultado pode ser diferente em função da temperatura, taxa de aquecimento e da concentração da solução (BIANCHI, 2002).

Uma das vantagens desse método é a obtenção de filmes com maior uniformidade em variadas espessuras.

O sistema para obtenção de filmes por *casting* pode ser realizado de duas maneiras. A primeira consiste em colocar os substratos em uma chapa de aquecimento, a Figura 09 apresenta o sistema *casting* com aquecimento, onde também é colocado acoplado um controlador de temperatura. A solução é então derramada sobre as lâminas de vidro, que serão lentamente aquecidas até atingir temperatura próxima à temperatura de ebulição do solvente, permanecendo até ficarem totalmente secos. (BIANCHI, 2002).

Figura 09. Sistema *casting* com aquecimento.

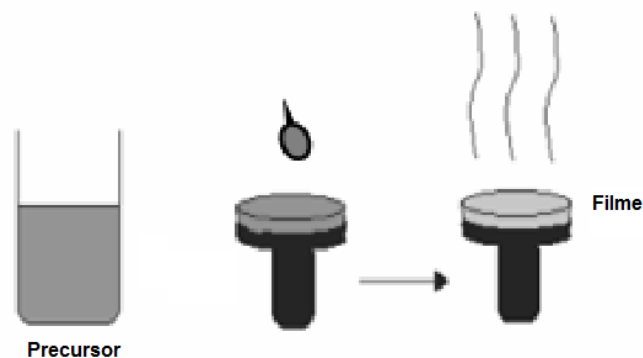


Fonte: BIANCHI, 2002.

Outro modo de preparar filmes pelo método *casting* é baseada no preparo de uma solução precursora com solvente volátil. Esta solução é então espalhada

sobre um substrato. Após a evaporação do solvente é realizada a temperatura ambiente ou em exaustão, onde o filme é formado sobre a superfície do substrato. Na Figura 10 representa o método de deposição e preparação por evaporação a temperatura ambiente.

Figura 10. Representação esquemática de obtenção de filmes pelo processo *casting*.



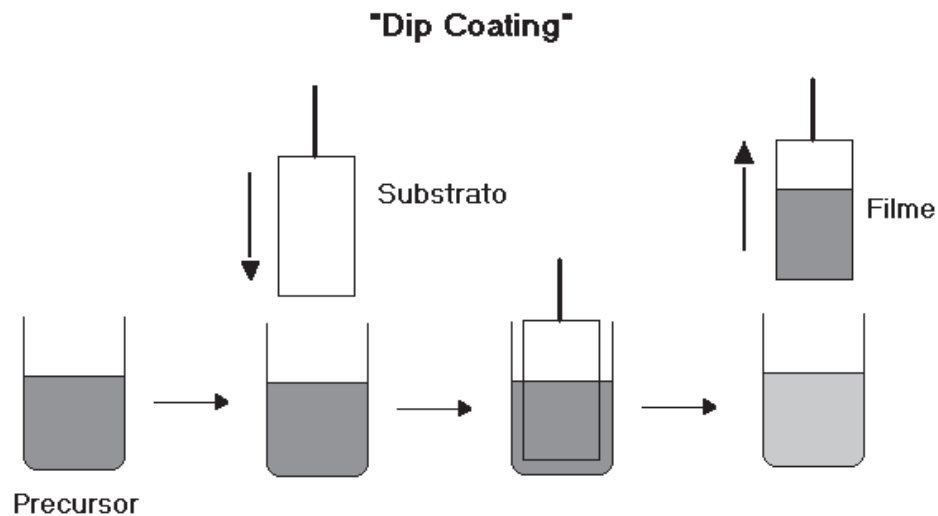
Fonte: POPIOLSKI, 2011.

### 2.3.3 Processo de obtenção de filmes por *dip coating*

Esta técnica consiste em mergulhar perpendicularmente um substrato dentro de uma solução contendo o polímero desejado. Com um sistema similar a uma manivela o substrato é retirado da solução a uma velocidade constante para que possibilite a obtenção de um filme homogêneo. Na Figura 11 representa de maneira esquemática o processo de obtenção de filmes por *dip coating* (BIANCHI, 2002).

A velocidade de imersão e emersão da lâmina deve ser controlada e sem nenhuma interferência vibracional para que a deposição ocorra adequadamente. O tempo de deposição é também um fator importante na qualidade do filme. O ângulo de inclinação do substrato com relação à superfície do líquido, concentração e viscosidade da solução são parâmetros determinantes para obter uma espessura adequada das camadas do filme (BIANCHI, 2002).

Figura 11. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *dip coating*.



### 2.3.4 Processo de obtenção de filmes por *spin coating*

*Spin coating* é considerado um método rápido e fácil para obtenção de filmes finos orgânicos. Procedimento utilizado para aplicar filmes finos uniformes em suportes planos.

A mais de cinquenta anos, Emslie et al., foram os pioneiros em realizar este processo, consideraram a difusão de um filme fino assimétrico um fluido newtoniano, sobre um substrato rotativo com velocidade angular constante.

Em muitos casos, materiais de revestimento polimérico são aplicados em forma de uma solução a partir dos quais o solvente se evapora. *Spin coating* foi estudado pela primeira vez para revestimento de tinta. (SAHU, 2009).

Este processo consiste basicamente em aplicar uma pequena quantia de fluido, no caso, polímero dissolvido em determinado solvente, no centro de um substrato, o qual é então rotacionado a alta velocidade, com intuito de espalhar o fluido por força centrífuga. A máquina utilizada para o revestimento rotativo é chamado de revestidor de rotação. A Figura 12 demonstra esquematicamente os passos decorrentes do processo por *spin coating*. (LOUISVILLE, 2013).

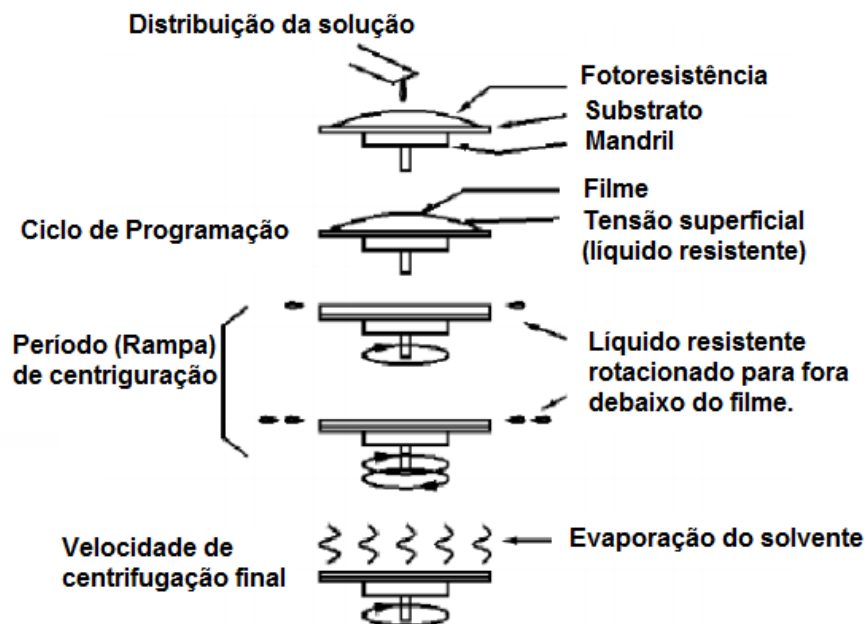
A velocidade aplicada define muitas vezes a espessura do filme. Velocidades de rotação típicas para realização deste processo são entre 1500-6000



RPM, dependendo da potencia do equipamento disponível e das propriedades do fluido, bem como o substrato. O tempo de centrifugação pode levar de 10 segundos até minutos. Em geral, a utilização de elevadas velocidades de rotação e tempo mais longos garantem filmes mais finos (LOUISVILLE, 2013).

Após a etapa de rotação é realizado a secagem do filme, normalmente é feita uma etapa de centrifugação com alta velocidade para proporcionar esta evaporação do solvente utilizado. Esta etapa pode ser vantajosa para filmes espessos, pois elimina o tempo de secagem muito longo para estabilidade física do filme. Sem a secagem do filme podem ocorrer problemas quando ao manuseio e destaque o filme do substrato (LOUISVILLE, 2013).

Figura 12. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *spin-coating*



Fonte: Spin – Coating, Technische Fakultät Der Christian – Albrechts – Universität Zu Kiel, test n°: M102.

A espessura final do filme entre outras propriedades dependem da natureza do polímero utilizado. Características como viscosidade, velocidade de secagem, percentual de sólido na solução e tensão superficial influenciam diretamente nos filmes obtidos.

A velocidade do processo dentre outros parâmetros podem acarretar

variações drásticas na membrana se não controlados (LOUISVILLE, 2013).

A força centrífuga aplicada provoca o espalhamento e, conseqüentemente, lança o excesso de material para fora do substrato, obtendo um filme fino na superfície do substrato.

Algumas propriedades são dependentes da natureza do fluido, tais como, viscosidade, taxa de secagem, tensão superficial, entre outras. Os parâmetros do processo também são definidos de acordo com o material que se está trabalhando, como a velocidade de rotação, aceleração e tempo de permanência da rotação (LOUISVILLE, 2013).

Evidenciando seu crescimento tecnológico, *spin coating* apresenta muitas vantagens em relação a outros processamentos, pois proporcionam uma melhor cobertura do material em determinado substrato, eliminando muitas variáveis de processo acoplados, pois para obter uma boa cobertura tem-se a possibilidade de alterar a velocidade de rotação, ou mudança de viscosidade.

Lakiss et. al. utilizou o método *spin coating* para preparação de filmes finos nanoporosos dopados com clusters de cobre, utilizando como substrato, placas de vidro. Algumas propriedades foram verificadas, tais como, rugosidade superficial, aderência, porosidade e espessura. Essas propriedades foram determinadas relacionando o processo e também a estabilidade das nanopartículas impregnadas no recobrimento (POPIOLSKI, 2008 apud LAKISS, 2011).

## 2.4 MATERIAIS ORGÂNICOS

No decorrer dos últimos séculos pode-se notar um crescimento exponencial do número de compostos orgânicos conhecidos devido ao avanço científico e tecnológico. Além dos compostos orgânicos presentes em nosso dia-a-dia, a espécie humana desenvolveu seus materiais através de sínteses de novos compostos orgânicos, que por fim tornaram-se responsáveis por modificações dos nossos hábitos de vida, e dos quais acabamos por nos tornar dependentes. Como consequência desta evolução dos materiais, a química orgânica está presente em todas as situações do cotidiano e em diversas indústrias, tais como, indústrias petroquímica, farmacêutica, têxtil, alimentar, de alimentos e polímeros (CARNEIRO, 2010).

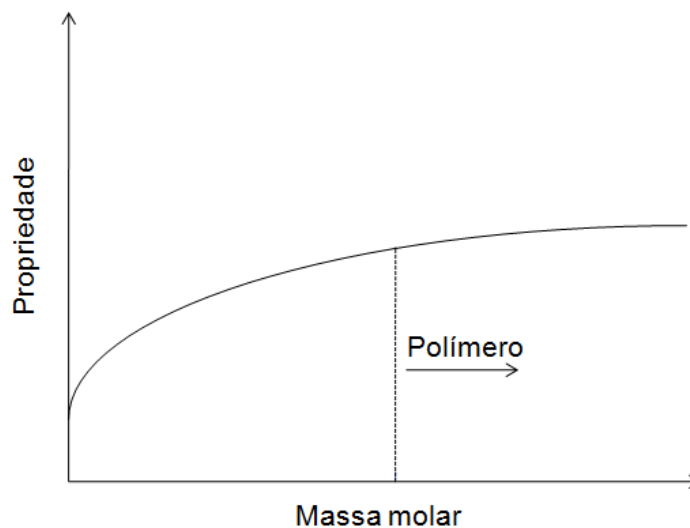
### 2.4.1 Polímeros

A palavra polímero segundo Canevarolo (2002, p. 21) originou-se,

[..] do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Com isso, um polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma unidade de repetição. Dependendo do tipo do monômero, do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, poderemos dividir os polímeros em três grandes partes: plásticos, borrachas e fibras.

Conhecidos pela suas cadeias longas, muitas propriedades físicas são decorrentes de sua massa molar. Por serem macromoléculas normalmente apresentam uma larga faixa de valores de massa molar, o que é esperado grande variações em suas propriedades. Na Figura 13 apresenta de forma esquemática a variação de propriedade física, a Tg, por exemplo, com o aumento da massa molar.

Figura 13. Representação da mudança das propriedades com o aumento da massa molar.



Fonte: CANEVAROLO, 2002.

Compostos com baixa massa molar podem não gerar polímeros. Para que ocorra a polimerização dos monômeros devem se ligar entre si e para isso é necessário que os compostos apresentem pontos reativos, denominados de pontos de funcionalidade. O polímero deve ter pelo menos funcionalidade 2. O número de

meros na cadeia polimérica é chamado grau de polimerização. (CANEVAROLO, 2002).

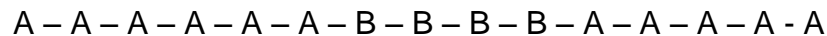
Para o desenvolvimento de novos produtos poliméricos dependem de suas propriedades e principalmente seu custo. O custo do polímero resulta basicamente de seu processo de polimerização e disponibilidade do monômero.

#### 2.4.2 Copolímero

“Copolímero é um polímero que apresenta mais de um mero diferente na cadeia polimérica. São ditos comonômeros cada um dos monômeros utilizados na copolimerização.” (CANEVAROLO, 2002, p. 45).

Decorrente do modo de distribuição de meros diferenciados dentro da cadeia polimérica os copolímeros são divididos em diferentes tipos:

1º. Copolímero em bloco: formação de grandes sequências de um mero se alternando com outras grandes sequências de outro mero.



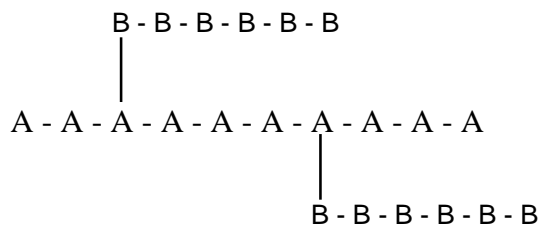
2º. Copolímero alternado: meros diferentes distribuídos de maneira alternada.



3º. Aleatório ou estatístico: não há uma sequência definida de distribuição dos diferentes meros. Essa distribuição dos copolímeros é representada a seguir:



4º. Graftizado ou enxertado sobre a cadeia de um homopolímero (poliA) liga-se covalentemente com outra cadeia polimérica (poliB).



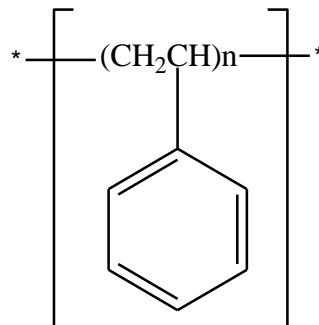
Canevarolo (2002, p.46) cita como exemplo de copolímero de cadeia enxertada é o ABS – Acrilonitrila-Butadieno-Estireno. Este polímero tem como cadeia principal do homopolibutadieno e outra de cadeias de um copolímero aleatório de estireno-acrilonitrila conhecido por SAN livre.

Quando existem tipos diferentes de meros na composição do polímero, este é designado copolímero. Se, no entanto, existirem três meros formando o polímero, esses são denominados de terpolímero. Já os polímeros que possuem somente um tipo de mero, podem ser chamados de homopolímeros.

## 2.5 POLI {ESTIRENO-CO-ACRILONITRILA} - PSAN

Desde 1930 o poliestireno vem sendo desenvolvido comercialmente. A polimerização deste monômero foi observada em 1839 quando um produto sólido foi obtido através do aquecimento do monômero de estireno. Porém foi H. Staudinger que desenvolveu a teoria de polimerização como sendo uma reação em cadeia. A estrutura química do estireno é uma derivação do polietileno, conforme mostra a Figura 14, anéis benzênicos ligados a cadeia principal (SARANTÓPOULOS et. al., 2002).

Figura 14. Estrutura química do poliestireno.



Fonte: O autor, 2014.

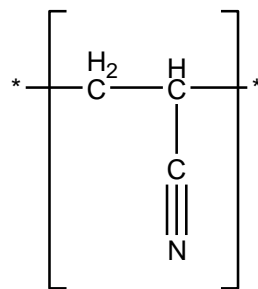
Este monômero tem característica de ser um líquido móbil e o método mais simples de polimerizá-lo é por aquecimento. Pode ser polimerizado por diversos processos, tais como, via radicais livres, com iniciadores ou com catalisadores complexos. Porém, destaca-se a polimerização via radicais livres para fins comerciais (SARANTÓPOULOS et. al., 2002).

Devido à presença do volumoso anel benzênico ligado à cadeia principal, o poliestireno obtido por radicais livres é atático e amorfo. Apresenta temperatura de transição vítrea de 90 °C a 100 °C. É um material fraco e frágil, com baixa resistência ao impacto e à flexão (SARANTÓPOULOS et. al., 2002).

Tentando melhorar e superar as limitações deste polímero, são desenvolvidos inúmeros copolímeros utilizando como monômero principal o estireno, tais como, poli {estireno - ácido acrílico}, poli {estireno – butadieno}, poli {estireno – co – acrilonitrila}.

O poliacrilonitrila é um polímero termoplástico preparado pela polimerização do monômero acrilonitrila, com iniciadores (aniônicos), via radicais livres. Também podem ser utilizados processos de polimerização por emulsão, suspensão ou em solução para obtenção deste polímero (HARPER, 2003). A Figura 15 representa a estrutura química deste monômero.

Figura 15. Estrutura química do poliacrilonitrila.



Fonte: O autor, 2014.

Considera-se um material difícil de formar devido se decompor antes mesmo de atingir seu ponto de fusão. A temperatura de decomposição deste polímero é em torno de 300 °C. Problemas com solubilidade em solventes comuns, alta rigidez e baixa permeabilidade a gases são algumas dificuldades encontradas para se trabalhar com este tipo de monômero (HARPER, 2003).

O polímero obtido através da polimerização em cadeia via radicais livres

do monômero de estireno e acrilonitrila é provavelmente o mais importante copolímero de estireno, pois apresentam melhor resistência química, propriedades mecânicas melhoradas e melhor estabilidade ao calor (KRICHELDORF, 2005).

O monômero de acrilonitrila é também copolimerizado com outros monômeros para formar fibras. Essas fibras apresentam boa resistência à abrasão, a duração à flexão, tenacidade e altas tensões. Polímeros de poli(acrilonitrila) são também utilizados como precursores de fibras de carbono (HARPER, 2003).

O copolímero de estireno – acrilonitrila (SAN) são polímeros utilizados em aplicações de embalagem. Acrilonitrila é também usada com butadieno e estireno para formar polímeros de ABS. Ao contrário do homopolímero, copolímeros de acrilonitrila podem ser processados por diversos métodos, destacando-se a extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção (HARPER, 2003).

Uma possível desvantagem do copolímero de estireno – acrilonitrila é que se sintetizado com maior proporção de acrilonitrila muitas vezes obtêm-se produtos de cor amarelada, esteticamente desagradável. Já a formação de homopoliestireno deve ser evitada, pois uma pequena quantidade produzida de poliestireno resultará em um copolímero de coloração turva devido à separação de fase (KRICHELDORF, 2005).

A copolimerização é iniciada por radicais, podendo ser realizada em massa, em solução, suspensão ou em emulsão.

De acordo com Canevarolo (2002, p. 82) a iniciação de uma polimerização em cadeia via radical livres normalmente se dá através do uso de iniciadores termicamente instáveis, que são decompostos termicamente, resultando na formação de dois centros ativos. No caso deste copolímero utiliza-se peróxido de benzoíla como iniciador.

Estudos com eletrólitos de polímeros PSAN em gel dopados com  $\text{NaI/I}_2$  vem sendo desenvolvidos para utilização em células solares, pois exibem valores de condutividade iônica de cerca de  $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (Silva et al., 2008).

Polímeros sulfonados comerciais foram desenvolvidos durante as últimas décadas, para se obter polímeros modificados para aplicações específicas. Polímeros sulfonados foram empregados em diferentes aplicações tecnológicas, tais como, membranas de ultrafiltração, em aplicações em PEMFC, polímeros com características de condutividade iônica e propriedades mecânicas dependendo do

grau de sulfonação (Silva et al., 2008).

### **2.5.1 Polímeros sulfonados**

A sulfonação é definida como uma reação de substituição eletrofílica, usada para anexar um grupamento  $\sim\text{SO}_3\text{H}$  na molécula de um composto orgânico por meio de ligação química ao carbono ou a um átomo de nitrogênio do composto orgânico, o que ocorre menos frequentemente (MARTINS, 2003).

A sulfonação do poliestireno (PS) vem sendo estudada há muitos anos, porém com poucos detalhes disponíveis na literatura sobre as reações de sulfonação dos polímeros em geral e as propriedades térmicas do produto (PROENÇA, 1975 apud MAKOWSKI et. al., 2009, p.50).

Os primeiros estudos sobre sulfonação de polímeros de alto peso molecular, por exemplo, o poliestireno, tiveram início antes da Segunda Guerra Mundial. Esses materiais apresentam inúmeras aplicações, tais como, para a produção de blendas poliméricas não miscíveis, materiais de troca iônica, membranas para osmose reversa e ultrafiltração, compósitos condutores, plastificantes para concretos. Todas essas aplicações são estudadas devido ao interesse nas propriedades mecânicas dessas polisulfonas (PROENÇA, 1962 apud TURBAK, 2009 p. 50).



### 3 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver e caracterizar filmes finos por técnica de *spin coating* e *casting*.

#### 3.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Sintetizar Poli {Estireno – co – acrilonitrila} por técnica de polimerização por adição;

Sintetizar o Poli {Estireno – co – acrilonitrila} sulfonado;

Desenvolver metodologia de preparação de filmes por técnica de *spin coating*;

Desenvolver metodologia de preparação de filmes finos pelo processo *casting*;

Caracterizar os filmes obtidos por técnica de FTIR, TGA, AFM e espectroscopia de impedância.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados para sintetizar os polímeros foram previamente destilados para retirada de inibidores e possíveis impurezas presentes nos monômeros quando adquiridos.

As técnicas de caracterização como, análise termogravimétrica, análise de força atômica e eletroquímica foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Materiais – LAPEM. A técnica de infravermelho foi realizada no Instituto de Engenharia e Tecnologia – IDT. Todos os laboratórios estão localizados na Universidade do Extremo Sul Catarinense – Unesc.

### 4.2 SÍNTESE DO POLI {ESTIRENO – CO – ACRILONITRILA} (80:20)

Em um balão de três bocas equipado com agitação mecânica, aquecimento e atmosfera inerte (Ar), foram adicionados 24 ml de estireno (209,46 mmol), 6 ml de acrilonitrila (91,52 mmol) e 0,6 g de peróxido de benzoíla (2,47 mmol). A mistura foi aquecida a 90 °C por 3 horas. Após, a mistura foi vertida em metanol (300 ml). O sólido formado foi filtrado e seco. Para purificação, a massa do copolímero foi solubilizada em acetona e vertida em metanol. Obtêm-se 25 g (80% de rendimento) de um sólido branco.

### 4.3 SÍNTESE DO POLI {ESTIRENO – CO – ACRILONITRILA} (80:20) SULFONADO

Em um reator de três bocas de 500 ml equipado com condensador de refluxo, aquecimento, agitador mecânico e atmosfera inerte (Ar), foram adicionados 20 g do copolímero (115,44 mmol), 150 ml de clorofórmio (1859 mmol) e 10 ml ácido sulfúrico (18,76 mmol) adicionado gota a gota utilizando-se um funil de adição com compensador de pressão. Após a adição a mistura reacional foi mantida a 45 °C por 1 hora. A mistura foi vertida em água destilada e gelo. Um sólido branco amarelado foi obtido e separado por filtração. O sólido foi lavado várias vezes com água destilada até atingir pH neutro.

#### 4.4 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA EXECUÇÃO DO PROCESSO

Em um béquer de 50 ml equipado com agitador magnético e aquecimento, foram adicionados 0,1 g do copolímero puro solubilizado em 1 ml de tolueno. A solução foi deixada em agitação e aquecimento por 2 horas, para total solubilização. O mesmo procedimento foi realizado para o copolímero sulfonado, porém modificando o solvente e o tempo em agitação/aquecimento, utilizou-se dimetilsulfóxido por 4 horas.

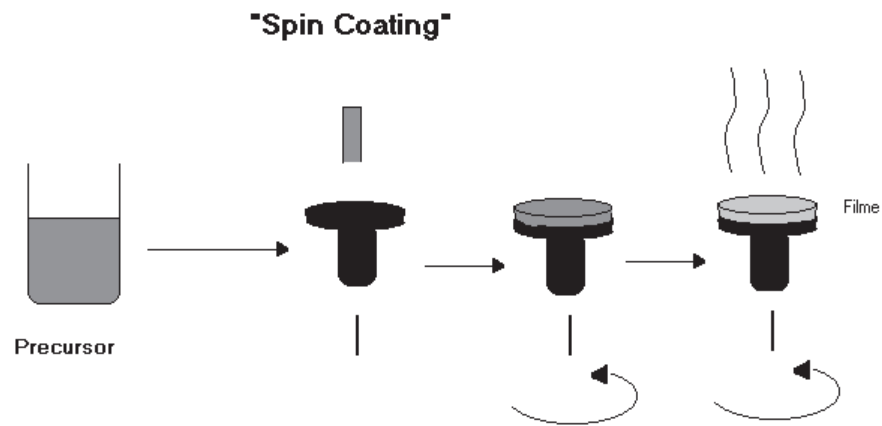
#### 4.5 PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS PELO MÉTODO *CASTING*

A solução do copolímero foi gotejada sobre uma placa de vidro plana. A mesma é deixada em temperatura ambiente por 48 horas para evaporação. Após o filme formado foi destacado e caracterizado. O mesmo procedimento foi seguido para o copolímero sulfonado.

#### 4.6 PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS PELO MÉTODO *SPIN COATING*

A solução previamente preparada foi depositada sobre o substrato, devidamente limpo, até cobrir totalmente a área. Aplicou-se uma rotação de 100 rpm em 10 segundos para que ocorresse o espalhamento da solução no substrato. A placa é deixada em ambiente limpo e temperatura ambiente por 24 horas. Após, o filme seco é destacado da placa com o auxílio de um bisturi. Este procedimento foi seguido para os dois copolímeros. A Figura 16 demonstra esquematicamente o processo por *spin coating*.

Figura 16. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *spin coating*



Fonte: NASSAR, 2003.

## 4.7 CARACTERIZAÇÃO

### 4.7.1 Espectroscopia de Infravermelho - FTIR

Os copolímeros foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho utilizando o Infravermelho com transformada de Fourier - modelo IR Prestige 21, Shimadzu. Os testes foram realizados com pastilhas de KBr (Brometo de potássio).

### 4.7.2 Análise Termogravimétrica – TGA

As amostras dos copolímeros foram analisadas, quanto à estabilidade térmica em um analisador térmico TGA -50/50H da Shimadzu. A taxa de aquecimento usada foi de 10 °C/min até 800 °C para todas as amostras.

### 4.7.3 Microscopia Força Atômica – AFM

A caracterização da morfologia dos filmes obtidos foram realizadas em um microscópio de força atômica Scanning Probe Microscope – SHIMADZU, modelo SPM-9700.

#### 4.7.4 Espectroscopia eletroquímica de impedância – EIS

As curvas de impedância foram obtidas através de um potenciostato da marca BioLogic modelo SP-200, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Como eletrodo de trabalho utilizou-se eletrodo de platina, onde foi depositado o filme polimérico. Eletrodo referência de calomelano saturado, fio de platina e solução de KCl 0,1M. A Figura 17 representa o sistema montado para o ensaio.

A resistência (R) obtida pelo ponto de intersecção do semicírculo com o eixo real (x) foi utilizada para calcular a condutividade de prótons ( $\sigma$ ) através da Equação 01.

$$\sigma = \frac{L}{A.R} \text{ (Equação 01)}$$

Onde,

L – Espessura do filme;

A – Área da superfície geométrica (0,020 cm<sup>2</sup>)

R - A resistência

Figura 17. Ensaio eletroquímico.

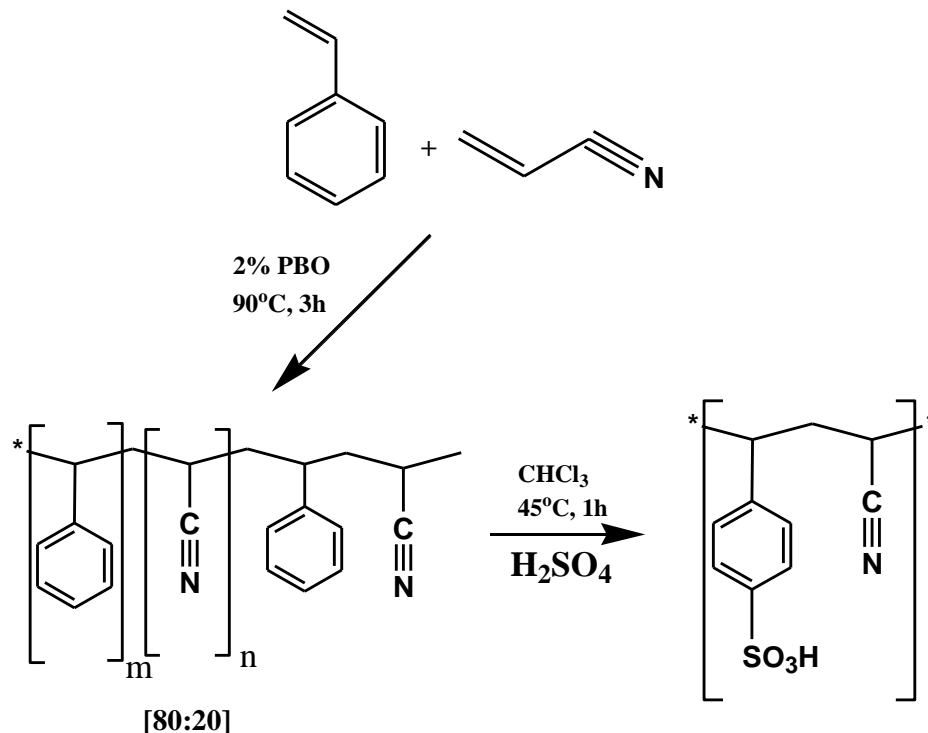


Fonte: O autor, 2014.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A rota sintética para obtenção do copolímero sulfonado e não sulfonado é apresentada no esquema 01. Por meio deste foi realizada a polimerização por adição do estireno com acrilonitrila utilizando 2% em massa de iniciador (peróxido de benzoíla) a 90°C por 3 horas. Após a obtenção do copolímero PSAN, o mesmo foi solubilizado em clorofórmio mantido a 45 °C por 1 hora. O agente de sulfonação ( $H_2SO_4$ ) foi adicionado à solução na proporção de 50% em massa.

Esquema 01. Rota sintética para obtenção do copolímero PSAN puro e sulfonado.



Fonte: O autor, 2014.

Para a preparação do polímero para processá-lo pelas técnicas *casting* e *spin coating*, primeiramente foram realizados testes de solubilidade.

O copolímero puro foi testado em alguns solventes comuns, tais como, diclorometano, tetrahydrofurano (THF). Estes solventes foram testados por apresentar alta volatilidade, que proporcionaria um melhor desempenho para a obtenção dos filmes pelas técnicas aplicadas.

Na Tabela 01 a seguir as características apresentadas do polímero em

cada solvente.

Tabela 01. Solubilidade do PSAN.

<b>Solvente</b>	<b>Características</b>	<b>Vantagens/Desvantagens</b>
Diclorometano	Fácil solubilidade	Alta volatilidade, líquido com baixa viscosidade.
Tetrahidrofurano	Fácil solubilidade	Alta volatilidade apresenta pouca viscosidade, porém com rápida viscosidade.
Tolueno	Solubilidade a quente	Líquido com alta viscosidade, com aspecto resinoso. Favorável para formação de filmes.

Fonte: O autor, 2014.

A Tabela 02 apresenta os resultados dos testes de solubilidade para o copolímero sulfonado.

Tabela 02. Solubilidade do PSAN Sulfonado.

<b>Solvente</b>	<b>Características</b>	<b>Vantagens/Desvantagens</b>
Diclorometano	Solubilidade a quente	Solução com baixa viscosidade, dificuldade de formação de filmes.
Tetrahidrofurano	Solubilidade a quente	Apresenta as mesmas características observadas em diclorometano.
Tolueno	Insolúvel	-
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Fácil solubilidade	Apresenta alta viscosidade favorável para preparação dos filmes, porém elevado ponto de ebulição.

Fonte: O autor, 2014.

Após os testes de solubilidade realizados, foram preparados os filmes pelas técnicas descritas anteriormente. Através dos filmes obtidos, pode-se observar que quando se utilizou solventes com alta volatilidade os filmes apresentaram aparência quebradiça e poros, isto ocorreu tanto para o copolímero puro quanto para o sulfonado.

Para otimizar a obtenção destes filmes, optou-se por solventes não voláteis, tais como, tolueno para PSAN e dimetilsulfóxido para PSAN sulfonado, proporcionando assim a evaporação lenta do mesmo e um aspecto favorável nos filmes.

Para o processo por *spin coating* foram testadas diferentes rotações. Este parâmetro foi alterado para a possível análise de comportamento visual e espessura dos filmes. A Tabela 03 apresenta os parâmetros utilizados e as características apresentadas.

Tabela 03. Parâmetros realizados e suas características.

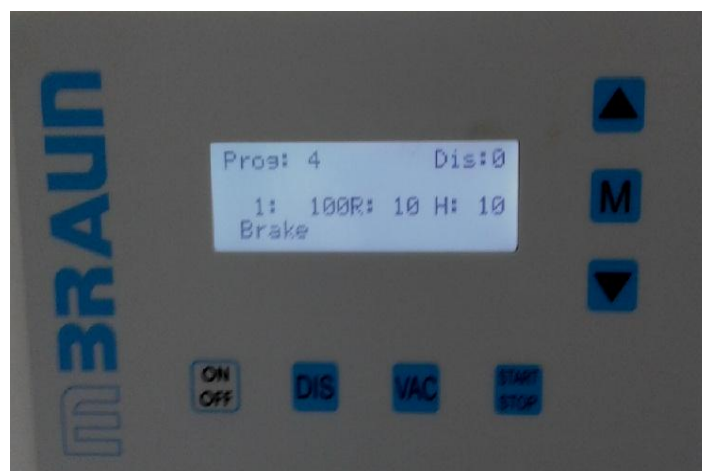
Rotação (RPM)	Tempo (s)	Características
3000	10	Perda excessiva de material, filmes difíceis de destacar do substrato.
1000	10	Dificuldade para destacar os filmes.
100	10	Filmes de fácil remoção do substrato. Melhor espalhamento. Proporcionou melhor homogeneidade nos filmes.

Fonte: O autor, 2014.

Pode-se variar também o tempo, porém para a obtenção dos filmes manteve-se este parâmetro variando somente a rotação aplicada.

Os parâmetros do processo também são definidos de acordo com o material que se está trabalhando, como a velocidade de rotação, aceleração e tempo de permanência da rotação. Para este trabalho os parâmetros utilizados foram, rotação: 100 RPM, tempo: 10 s. A Figura 18 mostra o setup do equipamento com os parâmetros utilizados.

Figura 18. Setup do equipamento *spin coating*.



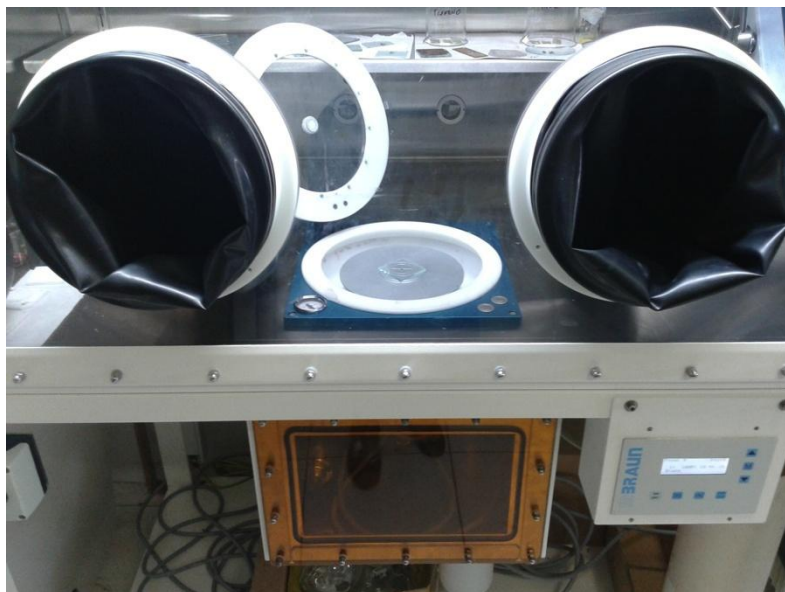
Fonte: O autor, 2014.

A Figura 19 representa a Glove Box, capela com controle de pressão e



possibilidade de se trabalhar em ambientes com níveis de impureza praticamente nulos. O equipamento para realização da técnica por *spin coating* está acoplado na Glove Box. O controle do ambiente que se estava operando, possibilitou filmes com melhor aspecto.

Figura 19. Ilustração da localização do spin coating utilizado.



Fonte: O autor, 2014.

## 5.1 ESPECTROSCOPIA DE FTIR

Os copolímeros foram caracterizados na região espectral de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Conforme representa a Figura 20 (a) as bandas vibracionais do poli {estireno – co – acrilonitrila} pode-se observar a deformação axial de C-H aromático em 3031  $\text{cm}^{-1}$  enquanto as bandas que aparecem abaixo de 3000  $\text{cm}^{-1}$  que são características das ligações de C-H alifático, deformação axial em 2913  $\text{cm}^{-1}$ .

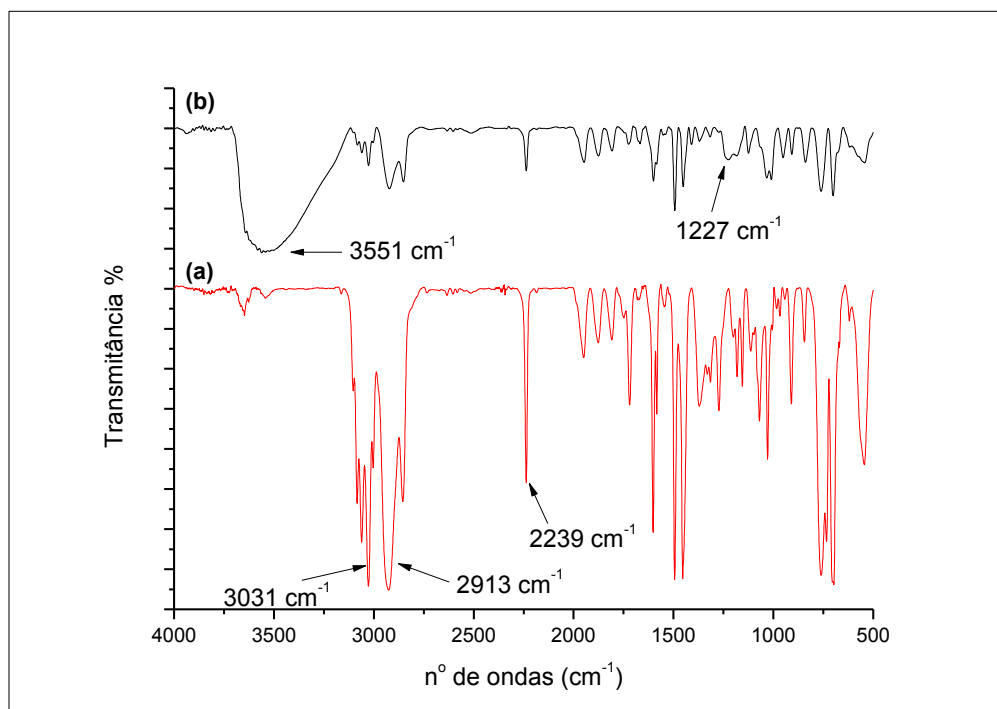
Conforme representa a Figura 20 (b) pode-se observar que entre 1164  $\text{cm}^{-1}$  a 1227  $\text{cm}^{-1}$  a vibração de estiramento do ácido sulfônico. A existência de grupos doadores de elétrons na posição *para* do anel benzênico causa absorção em frequências mais altas, isto por sua vez resultam em uma abertura das bandas vibracionais, isso pode ser decorrente à formação de sais de hidrônio - sulfonato (SILVERSTEIN, 2007). Característico desse grupo é o alargamento do número de onda, em 3451  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser atribuída ao grupo de ácido hidratado refletindo na

hidrofilicidade do polímero.

O espectro das nitrilas são caracterizados pela absorção de intensidade ser fraca a media na região de deformação axial da ligação tripla no espectro, observada em esta interação em  $2239\text{ cm}^{-1}$ . Pode-se observar a diminuição da intensidade deste grupo no espectro (b) isso pode ocorrer devido a sulfonação inibir a intensidade das bandas.

Com intuito de avaliar a influência da reação de sulfonação no polímero, os espectros foram sobrepostos otimizando a possível modificação das bandas vibracionais dos compostos.

Figura 20. Espectros de FTIR (a) poli {estireno-co-acrilonitrila} (b) poli{estireno-co-acrilonitrila} sulfonado.



Fonte: O autor, 2014.

## 5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA

A análise termogravimétrica é uma técnica de caracterização onde pode ser utilizado para avaliar o material de trabalho quanto à estabilidade térmica. As características de perda de massa de um material são fortemente dependentes das condições experimentais empregadas no ensaio, o que fez com que se utilizasse as

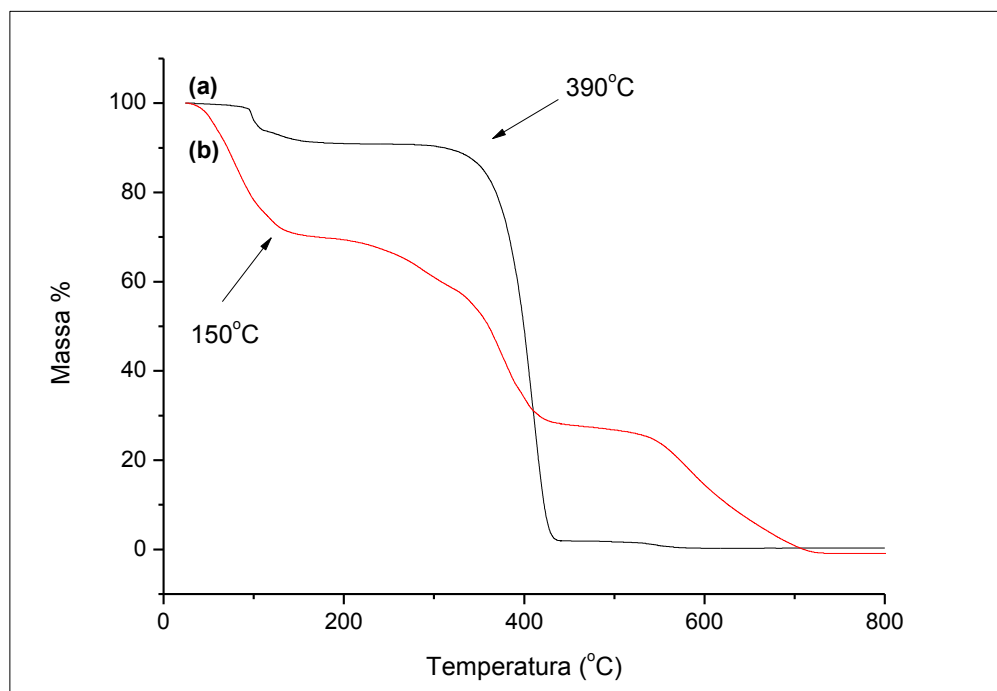
mesmas condições em todas as avaliações, aquecimento de 10 °C por minuto. (HATAKEYAMA, 1990).

Na Figura 21 apresentam-se os termogramas dos copolímeros sintetizados, onde pode-se observar em (a) primeiramente a perda de massa, aproximadamente 20%, inicia em 150°C, podendo estar relacionada a umidade ou solvente presente no copolímero. A partir de 150 °C o polímero apresenta estabilidade até a temperatura 390 °C onde ocorre a decomposição completa da amostra.

Observa-se na curva (b) uma primeira perda de massa até 150 °C a qual deve estar associada a perda de água ou solvente. A segunda etapa de perda de massa é atribuída à decomposição de grupos de ácido sulfônico e da cadeia carbônica.

Pode-se avaliar através deste termograma que a o grupo sulfônico interfere diretamente na estabilidade térmica do polímero.

Figura 21. Termograma dos copolímeros (a) poli {estireno – co – acrilonitrila} (b) poli {estireno – co – acrilonitrila} sulfonado.



Fonte: O autor, 2014.

### 5.3 ANÁLISE DE PROCESSO

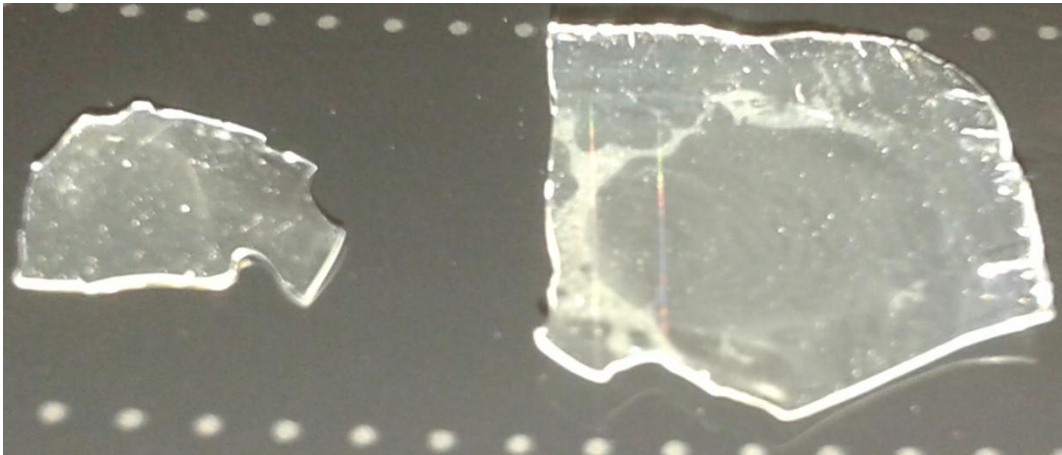
Para a realização deste trabalho duas técnicas foram realizadas para obtenção de filmes finos poliméricos.

A técnica por *casting* possibilitou a obtenção de filmes dos copolímeros em questão, porém um problema encontrado foi à dificuldade de obter filmes com espessura reduzida.

Pode-se observar o melhoramento do processo quando se avaliou os filmes obtidos pela técnica *spin coating*. Por apresentar um sistema rotacional a um determinado tempo proporcionou o espalhamento gradativo do material na placa, obtendo membranas com espessura fina e mais homogêneas.

A Figura 22 apresenta os filmes de poli {estireno-co-acrilonitrila} puro pelos processos *casting* e *spin coating*, respectivamente.

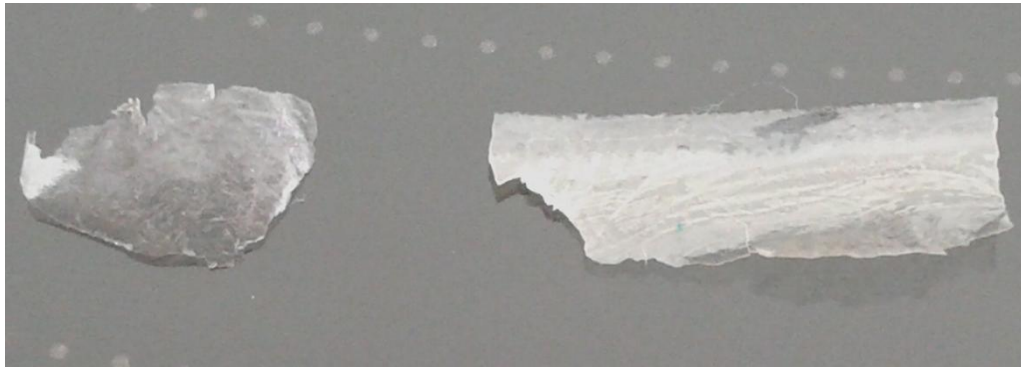
Figura 22. Filmes de PSAN puro por *casting* e *spin coating*.



Fonte: O autor, 2014.

A Figura 23 representa os filmes obtidos do copolímero sulfonado pelas técnicas *spin coating* e *casting*, respectivamente.

Figura 23. Filmes de PSAN sulfonado por *spin coating* e *casting*.



Fonte: O autor,2014.

Devido à instabilidade do copolímero em formar filmes flexíveis, uma sugestão para obtenção desses filmes pode ser a preparação dos copolímeros adicionando aditivos plastificantes ou resinas para proporcionar flexibilidade, provocando uma lubrificação interna auxiliando no processamento dos polímeros.

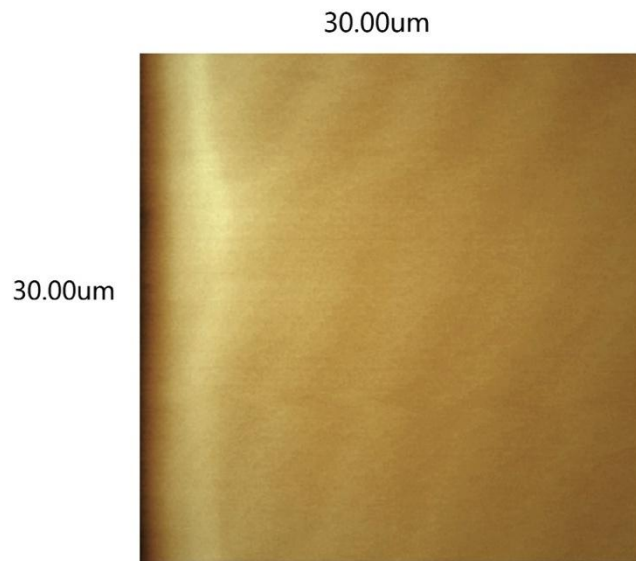
#### 5.4 MICROSCOPIA FORÇA ATÔMICA – MFA

Todos os filmes preparados tiveram sua morfologia avaliada por Microscopia de Força Atômica. As análises foram conduzidas no modo dinâmico para áreas de filmes de  $90 \mu\text{m}^2$ . Nestas análises foi possível identificar irregularidades na superfície do filme em escala próxima a nano.

##### 5.4.1 Caracterização por MFA do copolímero poli {estireno – co – acrilonitrila}

A Figura 24 apresenta uma micrografia obtida para o filme de copolímero poli {estireno – co – acrilonitrila} PSAN. Observou-se homogeneidade no filme.

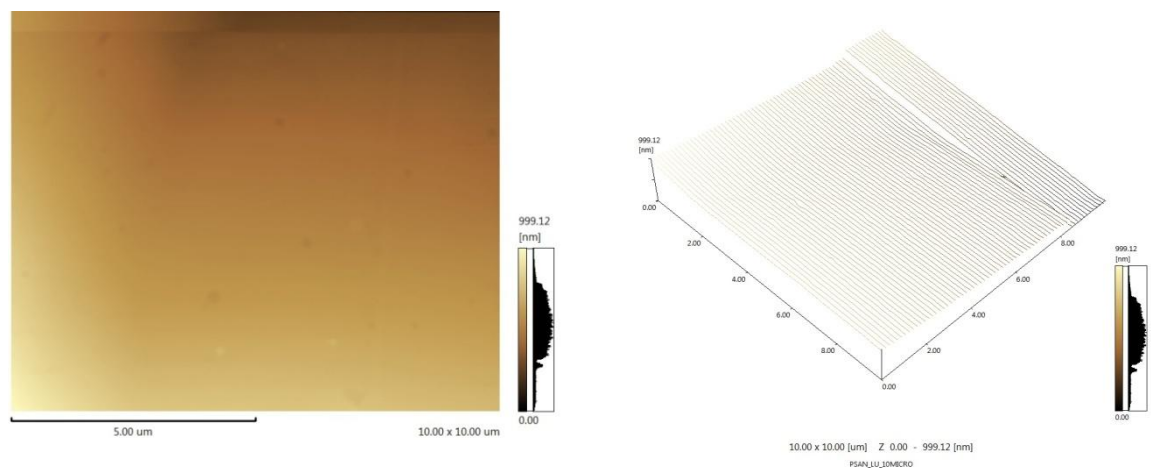
Figura 24. Micrografia do filme de copolímero poli {estireno – co – acrilonitrila}.



Fonte: O autor, 2014.

Por meio desta técnica pode-se obter micrografias com áreas mais reduzidas. A Figura 25 apresenta a micrografia localizada para observação de possíveis pontos de cristalização do filme. Com as micrografias confirma-se a homogeneidade e planicidade do filme.

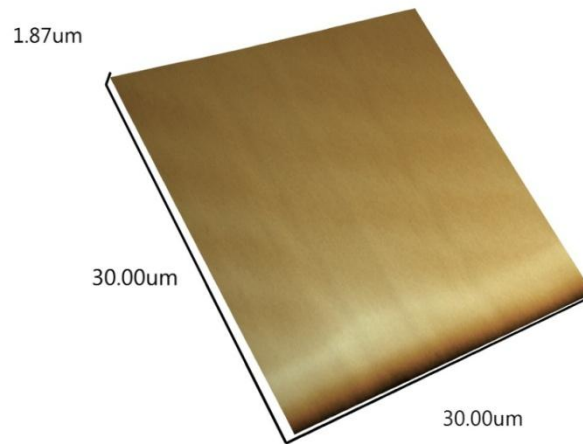
Figura 25. Micrografias PSAN, escala 10  $\mu\text{m}$ .



Fonte: O autor, 2014.

A técnica de MFA também permite a determinação da espessura do filme. Nesta amostra analisada foi obtido filmes com espessura de 1.87  $\mu\text{m}$ .

Figura 26. Micrografia PSAN – Espessura do filme.



Fonte: O autor, 2014.

A Figura 27 apresenta a micrografia em linha do filme polimérico puro, podendo observar a homogeneidade e planicidade dos filmes, onde a maior espessura apresentou 1,91  $\mu\text{m}$ . Comparando com a espessura medida para o filme, obsevamos apenas uma diferença de 4 $\mu\text{m}$ .

Figura 27. Micrografia PSAN – Linha 3D

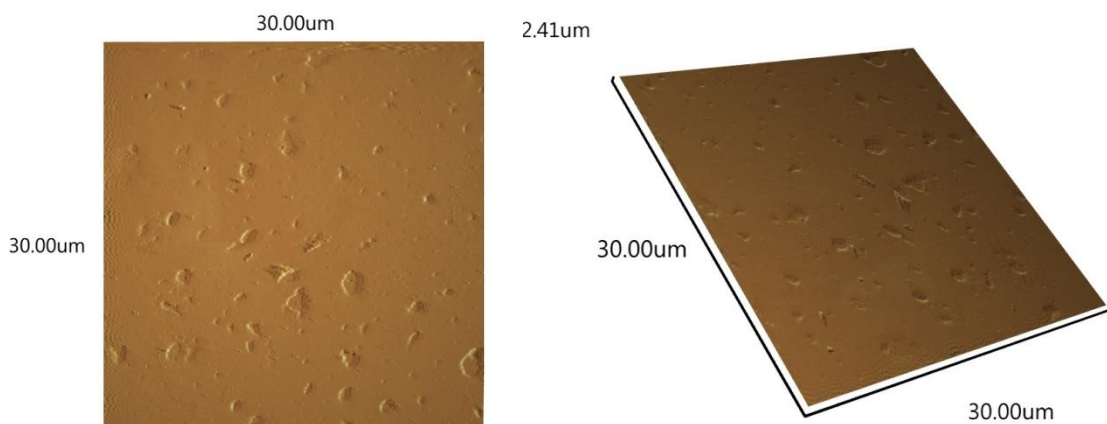


Fonte: O autor, 2014.

#### 5.4.2. Caracterização por AFM do copolímero poli {estireno-co-acrilonitrila} sulfonado

A Figura 28 apresenta a micrografia do copolímero de poli {estireno-co-acrilonitrila} sulfonado. Observa-se que este filme apresenta regiões de planicidade bem como, pequenas crateras e elevações. A determinação da espessura média do filme é apresentada onde se obteve espessura de 2,41  $\mu\text{m}$ .

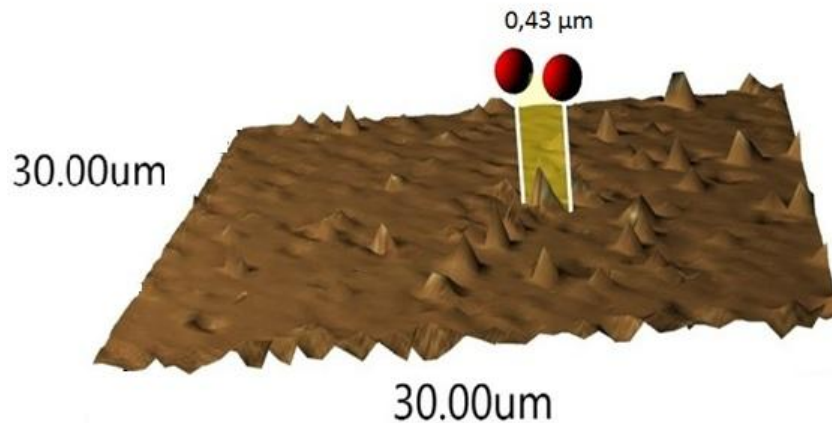
Figura 28. Micrografias PSAN Sulfonado.



Fonte: O autor, 2014.

As crateras observadas na Figura 28 apresentam, em média, dimensão de 0,37  $\mu\text{m}$ , enquanto que, as elevações apresentam dimensão de 0,43  $\mu\text{m}$ . A Figura 29 representa a medida realizada para as elevações do filme.

Figura 29. Micrografia PSAN Sulfonado – Medida das elevações.

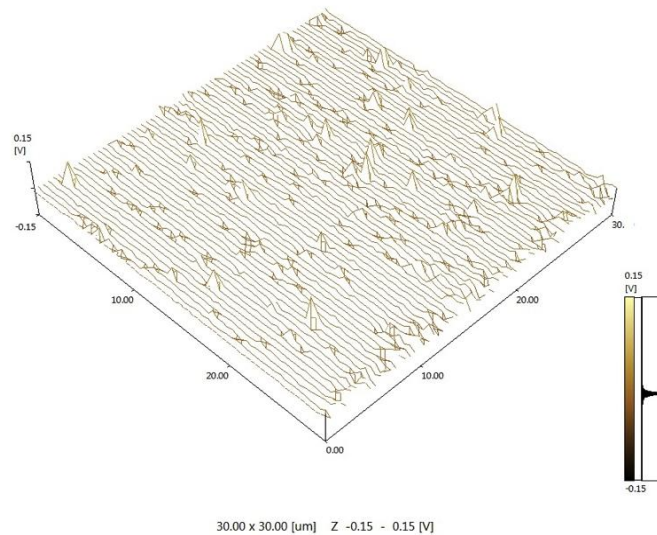


Fonte: O autor, 2014.



A Figura 30 apresenta a micrografia em linha, onde pode-se observar a presença de núcleos de cristalização. Estes núcleos podem estar associados à cristalização na região sulfonada da molécula do copolímero.

Figura 30. Micrografia PSAN Sulfonado – Linha 3D



Fonte: O autor, 2014.

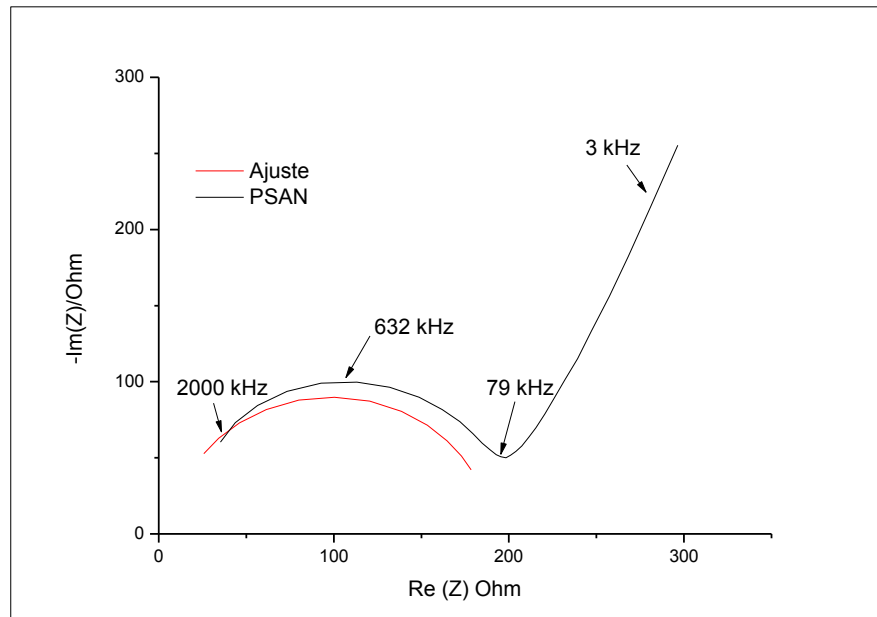
## 5.5 ESPECTROSCOPIA ELETROQUÍMICA DE IMPEDÂNCIA – EIS

O comportamento eletroquímico das amostras de PSAN puro e sulfonado foram obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Os espectros de impedância (Nyquist) apresentam características dos sistemas de íon-condutor, com um semicírculo na região de alta frequência e uma linha reta na região de baixa frequência. O semicírculo associa-se a resposta de resistência por parte da membrana enquanto a linha reta remete-se ao efeito capacitivo na interface eletrodo/eletrólito.

Considerando que os eletrodos contendo o filme de cada polímero foi imerso em solução de ácido sulfúrico 0,5M para proporcionar a protonação dos copolímeros. As curvas de impedância obtidas são apresentadas a seguir.

Figura 31. Curva de impedância – PSAN.



Fonte: O autor, 2014.

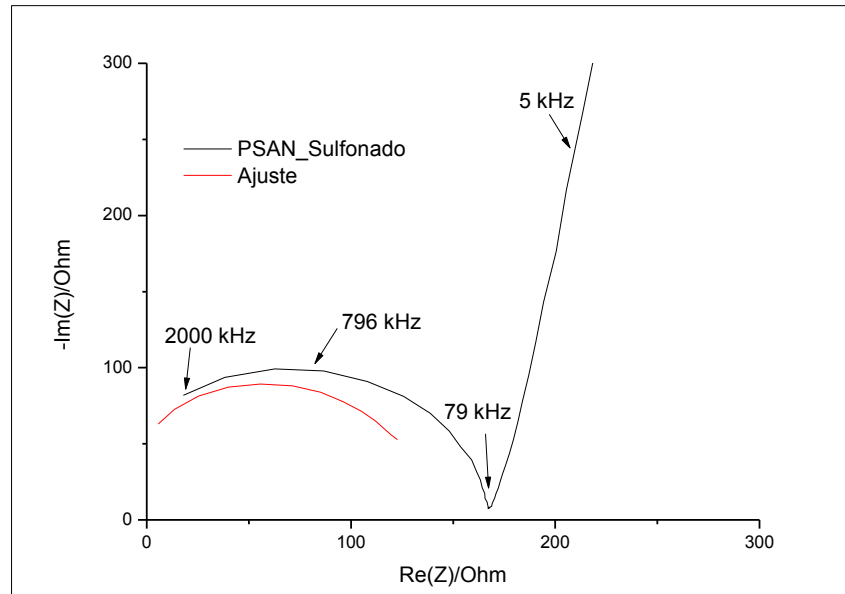
Por meio de ajustes matemáticos e pela projeção da curva no eixo x obtiveram-se os valores de resistência para cada copolímero caracterizado apresentados na Tabela 04. Com os valores de resistência foi realizado os cálculos de condutividade dos materiais.

Tabela 04. Parâmetros de condutividade e resistência obtidos.

Polímero	Resistência (Ohm)	Condutividade (S/cm)
PSAN	8,438	0,177
PSAN Sulfonado	4,227	1,064

Fonte: O autor, 2014.

Figura 32. Curva de impedância – PSAN Sulfonado.



Fonte: O autor, 2014.

Pode se observar a tendência para obtenção de valores maiores de condutividade para o copolímero sulfonado, isto está associado à presença do agente de sulfonação o que era esperado e confirmado.

## 6 CONCLUSÕES

Com a análise dos resultados obtidos pode-se concluir que o copolímero de estireno – acrilonitrila puro e sulfonado sintetizados foram obtidos, como sugeridos pelas análises de infravermelho. As análises térmicas apresentaram boa estabilidade térmica do copolímero puro para aplicações até 390 °C. Porém para o copolímero sulfonado apresentou uma variação da estabilidade devido ao grupo sulfônico constituinte da molécula.

As micrografias de Força Atômica proporcionaram a análise da superfície dos filmes observando a homogeneidade do copolímero puro e a rugosidade dos filmes obtidos para o copolímero sulfonado.

A espectroscopia de impedância possibilitou a caracterização dos copolímeros quanto sua condutividade.

Através das técnicas realizadas para obtenção de filmes finos pode-se concluir que para filmes com espessuras reduzidas e homogeneidade, a técnica por *spin coating* apresentou melhor desempenho por proporcionar um melhor espalhamento do material no substrato e apresentar características desejadas.

## REFERÊNCIAS

ASHBY, M. F; JONES, David R. H. **Engenharia de materiais**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007. 2v.

BARBIR, Frano. **PEM Fuel Cells: Theory and Practice**. United States of America: Elsevier, 2005.

BIANCHI, Rodrigo F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002. 137f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos.

BONFIM, A. L.; NOGUEIRA, J. S.; DA SILVA, E. O. **Introdução a polímeros**. Mato Grosso. Universidade Federal de Mato Grosso. 2000.

CALLISTER JÚNIOR, William D. . **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7.ed Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002. 183 p.

**Country Analysis Brief Overview**. Disponível em: <http://www.eia.gov/countries/country-data.cfm?fips=BR>. Acessado 07 de abril 2014.

DE SOUZA, J. F. **Desenvolvimento de membranas de polissulfona para imobilização de lipase**. 2006. 123f. Dissertação (Mestrado). Área de concentração: Materiais – Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul.

GERALDES, Adriana N. **Obtenção de membranas poliméricas fluoradas para uso em células a combustível**. 2008. 111f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo.

HARPER, Charles A.; PETRIE, Edward M. **Plastics materials and processes: a concise encyclopedia**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2003.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X., **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer**. 2ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1999.

**Introdução à química orgânica**. Disponível em: [http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/70/documentos/107/introducao\\_quimica\\_organica.pdf](http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/70/documentos/107/introducao_quimica_organica.pdf). Acessado 07 de abril de 2014.

MARTINS, Cristiane R.; RUGGERI, Giacomo and DE PAOLI, Marco-A.. **Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene**. *J. Braz. Chem. Soc.* [online]. 2003, vol.14, n.5, pp. 797-802.

NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. **Química Nova**, Vol. 26, nº. 5, 674-677, 2003.

OENNING, Leonardo Werncke. **Entrecruzamiento, sulfonación e incorporación de nanopartículas metálicas en membranas de Poli (estireno-co-ácido acrílico) y su implicación en celdas de combustible.** 2012. 122f. Tese (Maestría en tecnología de polímeros). Área de concentração: Tecnologia de Polímeros - Centro de Investigación em Química Aplicada, Saltillo, México.

PETER J. TATSCH. **Deposição de Filmes Finos.** Disponível em: <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>. Acessado 30 de abril de 2014.

POPIOLSKI, T. M. **Avaliação da incorporação de nanopartículas de ouro em filmes automontados em polieletrólitos fracos.** 2011. 87f. Dissertação (Mestrado). Área de concentração: Materiais – Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul.

Porter, Mark C. **Handbook of industrial membrane technology.** United States of America: Noyes Publications. 1988. 594f

PRADEEP, T. **Nano: the essentials: understanding nanoscience and nanotechnology.** New York: McGraw-Hill, 2008. xvii, 432 p.

**Processamento dos polímeros – parte revisada.** Disponível em: <http://emc5744.barra.prof.ufsc.br/parte%2020revisada.pdf>. Acessado 07 de abril de 2014.

PROENÇA, M. P. **Desenvolvimento de membranas íon-seletivas com poliestireno sulfonado e polianilina dopada para aplicação em eletrodialise.** 2009. 104f. Dissertação (Mestrado) Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SAHU, N., B. Parija, et al. (2009). Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review. **Indian Journal of Physics** 83(4): 493-592.

SARANTÓPOULOS, Claire I. G. L. (Et al.). **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades.** Campinas: Cebrap, 2002. 267 p.

SIGAUD, Lucas Mauricio. **Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos.** 2005. 112f. Tese (Mestre em Física). Área de concentração: Física – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA AL, MULLER IL, Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of oxygenated hydrocarbons (ethanol, glycerol, n-butanol and methanol): Thermodynamic modeling. **International Journal Hydrogen Energy** 36 (2011) 2057 – 2075.

SILVA, Adney L. A. et al. Poly (styrene-co-acrylonitrile) based proton conductive membranes. **European Polymer Journal** 44 (2008) 1462–1474.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação**

**espectrométrica de compostos orgânicos.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.  
490p.

**SPIN COATING THEORY.** University of Louisville – Micro/Nano Technology Center.  
Disponível em: <https://louisville.edu/micronano/files/documents/standard-operating-procedures/SpinCoatingInfo.pdf>. Acessado 30 de abril de 2014.