

18. POLÍMEROS

18.1 EFEITO DE DIFERENTES PARÂMETROS DE INJEÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO CINZA DE CASCA DE ARROZ E POLIPROPILENO (CCA-PP)

Nascimento, G. C.^{2,3,a}; Oliveira, C. M.^{1,b}; Riella, H. G.^{3,c} e Fiori, M. A.^{1,d}

¹ Laboratório de Materiais Avançados e Processamento de Polímeros – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

² SENAIsc – Centro de Tecnologia em Materiais.

³ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

Palavras chaves: CCA, compósito, PP.

Introdução

Devido ao grande volume gerado de Cinza de Casca de Arroz (CCA) e pouca empregabilidade, este resíduo tende a ser descartado de forma errada, transformando-se num passivo ambiental. No sentido de aplicação destes resíduos, novas alternativas vêm sendo estudadas, como a incorporação da cinza em polímeros como carga mineral ⁽¹⁾. Estudos preliminares demonstram a potencialidade do uso como carga em polipropileno, na relação 5%(CCA):95%(PP).

Este trabalho, por sua vez, apresenta resultados da avaliação do efeito das variáveis do processamento por injeção, a saber, temperatura de resfriamento do molde de injeção e vazão mássica nas propriedades mecânicas do compósito PP/CCA, produzidos na proporção mencionada.

Metodologia

A CCA, obtida por meio de doação de uma cooperativa de arroz da região sul de Santa Catarina, já em estado queimado, foi moída em moinhos do tipo periquitos. Para a determinação das fases cristalinas presentes em sua estrutura, utilizou-se um difratômetro de raios-X (marca BRUKER, modelo D8 Advance). A técnica empregada para a verificação da análise química da CCA foi a Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Onda (WDXRF) (marca PHILIPS, modelo PW 2400). O equipamento utilizado no ensaio de análise térmica foi um STA (Simultaneous Thermal Analysis) (marca NETZSCH, modelo STA 402 EP).

O compósito foi formulado na relação de 5%:95% de CCA/PP em base mássica. O composto foi extrudado em uma extrusora monorosca de laboratório com temperaturas de extrusão de: zona 1 (bico): 165,0°C; zona 2: 175,0°C; zona 3: 185,0°C e zona 4: 185,0°C.

Após a granulação do material extrudado o mesmo foi injetado com temperaturas de injeção de: zona 1

(bico): 85,0%; zona 2: 165,0°C; zona 3: 175,0°C e zona 4: 175,0°C. O valor de 85% com relação ao bico entende-se que em 85% do tempo o banco de resistência esteve armado. As variáveis utilizadas foram a temperatura de resfriamento do molde, sendo controlado por um banho termo-estabilizado variando de 18,0°C a 69,0°C e a vazão mássica de injeção, variando de 4,0 g/s a 21,0 g/s.

Para a caracterização mecânica, foram empregados ensaios de impacto Charpy, realizados em um Impacto Charpy (marca EMIC modelo A.I.C 3), flexão três pontos e de tração, executados em uma máquina de ensaios universal (marca EMIC, modelo DL 20000 N).

Resultados e Discussão

A cinza utilizada neste estudo apresentou-se com qualidade satisfatória, mesmo sem nenhum tratamento adjacente.

Os resultados mecânicos dos compostos estudados apresentaram-se satisfatórios, em especial as duas condições com 5,0% de CCA, onde a tensão de escoamento, tensão máxima e resistência ao impacto decresceram pouco e o incremento no módulo de elasticidade foi satisfatório, ambos os casos comparados com o polímero virgem.

Conclusão

A utilização de cinza de casca de arroz como carga mineral em polipropileno teve bons resultados. Os resultados de testes mecânicos demonstram que o compósito é sensível as variáveis estudadas, melhorando as propriedades mecânicas com o aumento da intensidade destas variáveis.

Fonte Financiadora

Programa de Iniciação Científica PIC 170/UNESC.

Referências Bibliográficas

[1] FOLETTO, E. L., et. al. Aplicabilidade das Cinzas da Casca de Arroz. *Química Nova*, v. 28, n° 6, p. 1055-1060, 2005.

18.2 DESENVOLVIMENTO DO COMPÓSITO POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)/POLIANILINA PARA APLICAÇÃO EM MÚSCULOS ARTIFICIAIS

Naspolini, A.M.^{1a}; Fiori Junior, Jair^{1b}, Duarte, G.W^{1c}, Tachinski, C.G.^{1d}, Consenso E.C^{1e}, e Fiori, M.A^{1f}

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, Criciúma, Santa Catarina, Brasil

Palavras chaves: poli(fluoreto de vinilideno), polianilina, condutividade elétrica, músculos artificiais.

Introdução

Introdução: O poli (fluoreto de vinilideno), PVDF, vem sendo estudado a décadas por causa de suas propriedades únicas, o qual apresenta uma excelente combinação entre processabilidade, resistência mecânica, flexibilidade e resistência à agentes químicos. A estrutura da PANI (polianilina) muda de acordo com o grau de oxidação do mesmo. A condução é encontrada na dopagem da forma esmeraldina. O processo de dopagem da PANI proporciona a formação da poliesmeraldina, cuja coloração é verde e a condutividade de cerca de 15 S/cm. Polímeros eletroativos são caracterizados por apresentar resposta mecânica a uma sinal elétrico e dessa forma podem ser uma opção para a substituição do músculo natural.

Metodologia

Metodologia: Para realizar o estudo da melhor forma de síntese, foi realizado um planejamento experimental do tipo 2⁴, onde as variáveis foram: quantidade de NH₂, quantidade de (NH₄)₂S₂O₈, quantidade de TSA e o tempo de síntese. A rota de síntese foi realizada segundo Malmonge et al [1]. Em seguida, foram realizados os testes para caracterização estrutural, que consistiu nas técnicas de FT-IR e DRX, e caracterização elétrica, com o auxílio de um potenciostato em conjunto com a técnica de 4 terminais.

Resultados e Discussão

Resultados e Discussão: Segundo resultados dos espectros de IR, pode-se comprovar a presença tanto da polianilina quanto do PVDF na formação dos compostos. Bandas em 1231 cm⁻¹ e 1170 cm⁻¹, relacionadas ao estiramento C-F comprovam a existência do PVDF e bandas em 3430 cm⁻¹, referente ao estiramento N-H, comprovam a existência da polianilina. Algumas bandas que não são características de nenhum dos dois compostos apareceram nos espectros, o que comprova que

houve uma interação química entre os polímeros. Tais bandas serão estudadas posteriormente. Em relação à parte elétrica analisada, pode-se perceber que houve um comportamento ôhmico em relação aos compostos de PANI/PVDF, e não ôhmico em compostos de polianilina dopada somente com TSA. Medidas de condutividade e resistividade elétrica serão realizadas posteriormente.

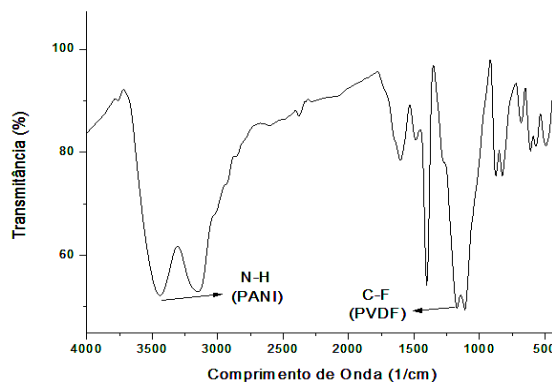


Figura 01 – Espectro de IR de PANI/PVDF

Conclusão

Conclusão: Foi comprovado que os compostos desenvolvidos apresentaram uma interação química e uma boa resposta aos impulsos elétricos.. Todas as amostras apresentaram a coloração verde, o que é característica da polianilina na fase esmeraldina, ou seja, condutora. Também pode-se perceber que houve uma mudança na característica mecânica dos compostos.

Fonte Financiadora

Fonte financiadora: Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica - PIBIC

Referências Bibliográficas

[1] MALMONGE, Luiz F. et al. A new route to obtain PVDF/PANI conducting blends. **European Polymer Journal**, São Paulo, n. , p.1-6, 24 jul. 2006.

18.3 DESENVOLVIMENTO DE VIDRADO CERÂMICO COM ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Tezza V.B. *, Uggioni E., Bernardin A.M.

Grupo de Materiais Cerâmicos e Vítreos (PPGCEM/UNESC)

Palavras chaves: Revestimentos, Propriedades fotocatalíticas, Propriedades fotoativas, Anatásio, Vidrados..

Introdução

Introdução: Os recobrimentos com propriedades catalíticas, i.e., ativáveis por radiação UV, formam superfícies com uma série de características especiais, baseadas na habilidade de tais recobrimentos de destruir a matéria orgânica (em estado sólido, líquido ou gasoso) que se deposita ou toca a superfície, e também aumentar a molhabilidade superficial e facilitar o escorrimento da água que é depositada, naturalmente ou artificialmente, nestas superfícies. O objetivo deste estudo foi obter vidrados cerâmicos com atividade fotocatalítica, formulados com anatásio.

Metodologia

Metodologia: Os vidrados foram desenvolvidos utilizando fritas cerâmicas convencionais, adicionando o anatásio como agente de fotocatalise. Empregou-se a proporção de 5:5:10:80 em massa de anatásio, frita cerâmica (ou cloreto de sódio), agente de suspensão e água, respectivamente, sendo a solução depositada sobre placas cerâmicas vidradas (10 cm×10 cm) previamente limpas e secas. Em seguida as placas foram queimadas nas máximas temperaturas de queima de 850, 900, 950, e 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, mantendo-se as amostras na temperatura máxima de queima por 20 minutos. As fritas foram caracterizadas quimicamente (FRX) e termicamente (dilatometria ótica, 40 °C/min, ao ar). Para o anatásio foi determinada a composição química (FRX), tamanho de partícula (difração a laser), e a estrutura cristalina (DRX, Cu-K α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$), 40 kV e 30 mA, 2 θ de 10 a 90°, com passo de 0,05° e tempo de 1 s).

Após queima, a atividade fotocatalítica foi determinada pela medição do ângulo de contato de uma gota de água depositada sobre a superfície das placas queimadas após irradiação em luz UV A (360 nm) durante 1 a 4 h, comparando-se com o ângulo de contato sem irradiação (0 h). O ângulo foi medido com auxílio de um microscópio ótico adaptado, onde uma gota de água (5 μL) era depositada sobre a superfície das placas com auxílio de uma agulha.

Resultados e Discussão

Resultados e Discussão: A análise química (FRX) das fritas mostra que a frita TEC é um borossilicato com soda. A frita SMT é baseada em sílica e cal, com pequena adição de borato. A halita é basicamente um sal (NaCl). A frita TEC é muito mais adequada para terceira queima que a frita SMT devido às menores temperaturas características, resultado da composição química desta frita.

Molhabilidade: para 850 e 900°C houve diminuição do ângulo de contato em função do tempo de irradiação sob a luz UV. O ângulo de contato da água com a superfície das placas queimadas é reduzido de 25° a 40° para menos de 10°, o que mostra grande hidrofiliabilidade destas superfícies.

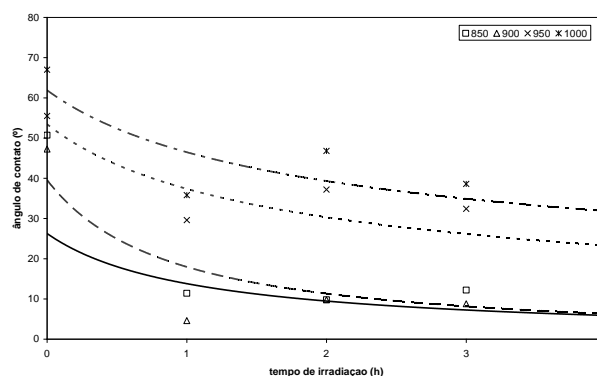


Figura 2. Variação do ângulo de contato para a frita TEC em função do tempo de irradiação e da temperatura de queima

Conclusão

Conclusão: A alteração da molhabilidade da superfície depende das características dos componentes utilizados para a formulação do vidrado, principalmente o uso de TiO₂ que, principalmente na forma de anatásio, promove a hidrofiliabilidade da superfície devido à ejeção de átomos de oxigênio para a superfície do cristal de TiO₂, reduzindo assim os átomos de Ti do estado de oxidação +4 para o +3, causando a hidrofiliabilidade.

Fonte Financiadora

Fonte financiadora: PIBIC/CNPq/UNESC

Referências Bibliográficas

FUJISHIMA, A., ZHANG, X. Comptes Rendus Chimie v.9, p.750-760, 2006.

18.4 AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DO USO DE COMPOSTOS DE HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO E MÁGNECIO COMO RETARDANTE DE CHAMA EM POLIPROPILENO.

Martins, J. C.¹, Martinello, K.¹, Domingui, L.², Fiori, J. Jr.², Angioletto, E.³, Fiori, M.A.³

¹ Departamento de Engenharia Química da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

³ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UNESC.

Palavras chaves: Compósitos, Polipropileno, Hidróxidos, Retardante de Chama.

Introdução

A redução da flamabilidade dos materiais poliméricos tem se tornado objeto de pesquisa devido à periculosidade de sua combustão. Atualmente, os principais retardantes de chama para materiais poliméricos são produtos aromáticos, halogenados ou compostos de metais pesados. O uso destes aditivos eleva a toxicidade dos produtos formados durante a combustão¹. Híbridos orgânicos-inorgânicos vêm sendo utilizados como retardantes de chama². Os hidróxidos são uma opção de aditivo. Sua decomposição pode ocorrer na temperatura de combustão do polímero, liberando água e formando uma crosta inibidora de oxigênio³. Neste contexto, o objetivo desse trabalho é avaliar a eficácia do uso de compostos de hidróxidos de alumínio e magnésio como retardantes de chama em polipropileno.

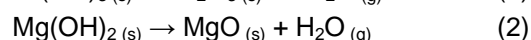
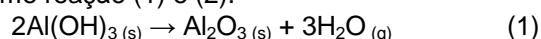
Metodologia

A preparação dos hidróxidos de magnésio e alumínio foi feita por precipitação. Para tal, adicionou-se uma solução diluída de nitrato de magnésio $Mg(NO_3)_2$ ou nitrato de alumínio $Al(NO_3)_3$ sobre uma solução diluída de NaOH, de forma lenta e em constante agitação, a fim de formar partículas com o menor diâmetro possível. Completada a adição, a solução foi mantida sobre agitação durante duas horas. Posteriormente, a amostra foi deixada em repouso para decantação do sólido formado. Retirou-se o líquido sobrenadante e adicionou-se novamente água a fim de se remover o excesso de hidróxido. O processo foi repetido até se atingir um pH 10,0. O gel formado foi seco em estufa a 80° C. O sólido formado foi masserado em um moinho tipo periquito. O pó foi inserido em polipropileno em 10, 20 e 30 % em massa. Os corpos de prova para ensaio de flamabilidade foram preparados em uma injetora do tipo LHS 150-80 HIMACO. O teste de flamabilidade foi realizado de acordo com a norma americana UL94.

Resultados e Discussão

O teste de flamabilidade efetuado sobre os corpos de prova apresentaram resultados positivos no que tange a decomposição dos aditivos. Percebeu-se,

durante a queima, a formação de bolhas e liberação de gás, indicando a decomposição dos hidróxidos, conforme reação (1) e (2).



Tal formação intensificou-se proporcional a quantidade de material inorgânico aditivado. No ensaio contendo 30 % percebeu-se dificuldade de propagação da chama. Porém, a fusão do polipropileno arrastou consigo o aditivo, não havendo tempo para formação da crosta a partir do óxido formado. Isso indica a necessidade de uso de outro aditivo com propriedade de impedir ou dificultar tal gotejamento do polímero a ponto de permitir a formação da crosta inibidora de oxigênio e extinguir, assim, a chama.

Conclusão

Os resultados indicam a possibilidade de uso dos híbridos orgânicos-inorgânicos na formação de compósitos poliméricos com propriedades retardantes de chama. Atualmente a pesquisa encontra-se em fase de estudo da viabilidade de inserção de um material fibroso junto ao aditivo retardante de chama para evitar o gotejamento e permitir, assim, a ação bloqueadora do aditivo.

Fonte Financiadora

Programa de Iniciação Científica – PIC Artigo 170. Fundo de Apoio a Manutenção e ao Desenvolvimento da Educação Superior (FUMDES).

Referências Bibliográficas

- ¹ZHANG, S.; HORROCKS, A. R. A review of flame retardant polypropylene fibres. **Progress in Polymer Science**. n.28, 1517-1538, 2003.
- ²LAOUTID, F. et al. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering Review**. n. 63, 2009, p. 100-125.
- ³MOURITZ, A. P.; GIBSON, A. G. **Fire properties of polymer composite materials**. Ontario (Canadá): Springer, 2006.

18.5 UTILIZAÇÃO DA POLIANILINA COMO ELEMENTO SENSOR AO GÁS AMÔNIA: INFLUÊNCIA DO EMPREGO DOS ÁCIDOS CLORÍDRICO, SULFÚRICO E FLUORÍDRICO COMO DOPANTE

Tachinski, C. G.^{1,a}. Silveira, F. Z.^{2,b}. Duarte, G. W.^{1,c}. Napolini, A.M.^{1,d}. Riella, H. G.^{2,e} e Fiori, M. A.^{1,f}

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do extremo Sul Catarinense, UNESC.

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

Palavras chaves: Polianilina, sensor, amônia.

Introdução

Sensores químicos baseados em elementos sensíveis aos diversos estímulos do meio são indispensáveis para as indústrias modernas. Os polímeros intrinsecamente condutores (ICP) atraem grande atenção neste cenário. Com boa condutividade, processabilidade e baixo custo, os ICP hoje são de grande interesse tecnológico. Entre muitos polímeros existentes, a polianilina (PANI) se destaca pelas já conhecidas propriedades sensíveis a umidade, hidrogênio e gás amônia. O presente trabalho apresenta estudos da ação de diferentes dopantes ácidos na resistência elétrica da PANI, quando submetido à presença de gás amônia.

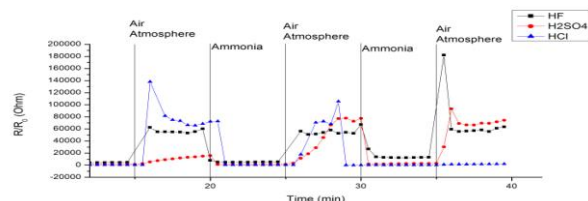
Metodologia

A polianilina foi sintetizada por meio químico a 5°C. Como agente oxidante utilizou-se persulfato de amônio. O meio reacional foi elaborado com 2 mL de anilina adicionada a 50 mL de solução. O processo de dope realizou-se com uma concentração de 1 N para todos três diferentes ácidos dopantes utilizados: HCl, HF e H₂SO₄. Estes materiais foram conformados mecanicamente a frio, e tiveram suas resistências elétricas mensuradas no interior de uma câmara de atmosfera controlada. Os polímeros foram submetidos a ciclos compostos por cinco minutos em atmosfera rica em amônia, e cinco minutos sob ar atmosférico. Estas amostras foram caracterizadas antes e após a exposição ao gás amônia através do FTIR.

Resultados e Discussão

Os três tipos de materiais analisados e comparados durante o presente trabalho apresentaram comportamentos semelhantes. A análise de FTIR comparativa do material antes, e depois a exposição do gás amônia constatou a desprotonação e redução da cadeia polimérica proporcionada pelo

gás. O efeito sensor mostrou-se adequado para todos os materiais analisados, porém para o material dopado com HF, foi obtida maior estabilidade sensor. Para o HCl o material apresentou maior sensibilidade inicial do que os demais. O polímero dopado com H₂SO₄ apresentou menor sinal inicial, porém no decorrer dos ciclos a sensibilidade à amônia foi aumentada, chegando ao terceiro ciclo com uma sensibilidade maior que os demais. A análise de sensibilidade ao gás amônia



pode ser vista na Figura 1.

Figura 1 – Análise de resposta ao gás amônia.

Conclusão

Todos os materiais testados apresentaram atividade sensor ao gás amônia. A utilização de HF como dopante proporciona uma maior estabilidade elétrica à polianilina quando exposta ao gás amônia. A maior sensibilidade foi apresentada pelo polímero dopado com HCl, enquanto que a utilização do ácido sulfúrico proporciona um período de ativação prolongado, e sua sensibilidade aumenta no decorrer dos ciclos da análise.

Referências Bibliográficas

AIROUDJ, A. et al. Development of an optical ammonia sensor base on polyaniline/epoxy resin (SU-8) composite. *Talanta*, v., n. 77, p.1590-1596, 2009.

PUD, Alexander et al. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. *Progress In Polymer Science*, Pittsburg, v. 28, n., p.1701-1753, 2003.

18.6 Desenvolvimento de Blendas Poliméricas Sensíveis a Variação de pH para Aplicação como Indicadores de Qualidade em Embalagens de Alimentos

Duarte, G. W.^{1*}, Tachinski, C. G.¹, Napolini, A. M.¹, Consenso, E. C.¹, Machado, M. S.¹ e Fiori, M. A.¹

¹ Laboratório de Materiais Avançados (PPGCS/UNESC)

Palavras chaves: sensor de pH, blendas polimérica, PSAA-S.

Introdução

Sensores e indicadores são ferramentas necessárias para controlar os diferentes processos do cotidiano em geral. Nesse contexto, os sensores de pH tem ganhado muito espaço em indústrias alimentícias e laboratórios, sendo que estes fornecem muitas informações sobre as reações químicas que estão ocorrendo no momento[1].

Polímeros, compósitos e polímeros modificados com grupos hidrofílicos estão sendo amplamente utilizados como sensores de pH. Para a fabricação de sensores utilizando materiais poliméricos, o polímero deve ser modificado por reações químicas para que atinja as exigências para aplicabilidade como sensor [2]. A sensibilidade, estabilidade, reatividade e propriedades elétricas de sensores de pH são fatores diretamente dependentes da estrutura química do material a ser utilizado [3].

O poli-{estireno-[ácido acrílico]} (PSAA-S) possui uma resposta linear e reversível quando submetido a diferentes condições de pH, então, este trabalho tem como principal objetivo avaliar as características e mudanças estruturais do polímero quando submetido a diferentes pHs e também, avaliar, a possibilidade de blendagem deste polímero com outros polímeros termoplásticos.

Metodologia

O PSAA foi sintetizado a partir dos monômeros estireno e ácido acrílico, utilizando como iniciador o peróxido de benzoila. O polímero obtido foi solubilizado com THF e purificado com metanol.

Para a sulfonação, 3g de PSAA foi solubilizada em diclorometano. 15ml de ácido sulfúrico 98% foi adicionado lentamente ao polímero solubilizado. A reação foi mantida por 60 minutos em agitação constante e sob atmosfera de argônio à 40°C. Depois de 1 hora o produto coletado foi lavado com água destilada até que o pH ficasse entre 4 e 5. O polímero obtido foi então secado em vácuo.

O PMMA utilizado para a blendagem foi obtido através de uma reação de metilmetacrilato com peróxido de benzoila.

O PSAA foi então solubilizado em acetona e obtiveram-se filmes. Esses filmes foram submetidos a tratamentos ácidos e básicos.

Procedeu-se também com a blendagem do PSAA-S/PMMA. Obteve-se filme da blenda, que também foram submetidos a tratamentos ácidos e básicos.

Para a caracterização do polímero foram feitos DRX e FTIR, para analisar qualquer modificação na estrutura do material, antes e após o tratamento com ácidos e bases.

Para a análise da aplicabilidade do polímero obtido como sensor de pH, o polímero puro e a blenda foram submetidas a colorimetrias após tratamento.

Resultados e Discussão

Foram obtidos apenas resultados parciais, os quais evidenciaram que tanto o PSAA-S puro quanto a blenda de PSSA-S/PMMA mostraram variação considerável de cor quando submetidos a soluções ácidas e básicas. O material tratado com solução básica fica com coloração rosa e quando tratado com solução ácida, permanece com a cor verde do polímero sem tratamento.

Não se observou mudanças na estrutura do polímero com a comparação entre os DRXs e FTIRs do material antes e após tratamento.

Conclusão

A conclusão que pode ser obtida até o presente momento é de que, tanto o PSAA-S puro quanto a blenda de PSAA-S/PMMA, podem ser utilizados como sensor de pH. Os resultados completos da colorimetria do material puro e da blenda ainda estão sendo obtidos, por isso, ainda não se conseguiu explicar a mudança de cor do material.

Fonte Financiadora

PIC 170

Referências Bibliográficas

1. N. Carmona, E. Herrero, J. Llopis, M.A. Villegas. *Sensors and Actuators B*, 126 (2007) 455.
2. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi. *Sensors and Actuators B*, 35-36 (1996) 85.
3. Lee C., Joo S., Gong M. *Sensors and Actuators B*, 105 (2005) 150.

18.7 PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA VIA INCORPORAÇÃO DE NANONÍQUEL.

Ferrari, M.S.¹; Oenning, L.W.¹; Merlini, A.¹; ^{*}Silva, L.^{1,2}; Paula, M.M.S.¹

¹Laboratório de Síntese de Complexos Multifuncionais – Lasicom – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC/Brasil.

²Laboratório de Pesquisa em Energia – Lapen - Universidade do Vale do Itajaí, São José, SC, Brasil

Palavras chaves: nanocompósitos, nanopartículas

Introdução

As necessidades tecnológicas impulsionam o desenvolvimento de novos materiais, principalmente materiais poliméricos condutores (elétricos, ópticos e protônicos). Estes materiais podem produzir membranas termicamente mais estáveis, que é fundamental para aplicação em células a combustível. Níquel nanoparticulado pode ser empregado na preparação de substratos catalíticos para diversas reações [1-2]. No presente, estamos investigando as interações entre as nanopartículas e os grupos sulfona, carboxílicos ou piridínicos, presentes nas cadeias poliméricas.

Metodologia

Os copolímeros poli-{estireno-co-ácido acrílico} e poli-{estireno-co-4-vinilpiridina} foram sintetizados sob atmosfera de argônio na proporção mássica 92:8, utilizando iniciador radicalar. O meio reacional foi mantido a 75°C por 3 horas. O produto foi vertido em uma solução de metanol/água (3:1 v/v). Os copolímeros foram solubilizados em clorofórmio (CHCl₃), e sulfonados com ácido sulfúrico. A reação de sulfonação foi conduzida a 45°C durante 60 minutos e sob agitação. O produto foi vertido em água e coletado por filtração. A figura 1 e 2 representa a rota sintética empregada.

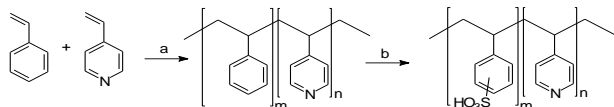
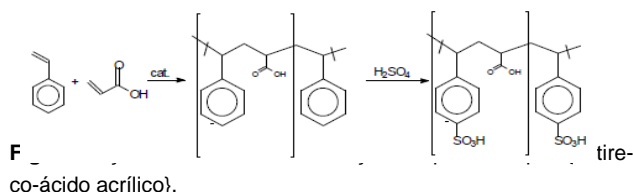


Fig.1 (a) Reação de polimerização poli-{estireno-co-4-vinilpiridina} e (b) Reação de sulfonação poli-{estireno-co-4-vinilpiridina}.



F_{co-ácido acrílico}.

As nanopartículas são preparadas via redução química de sais de níquel, utilizando borohidreto de sódio como redutor. Os polímeros foram caracterizados, utilizando as técnicas FT-IR, análise viscosimétrica e TGA.

Resultados e Discussão

Os copolímeros foram caracterizados por FT-IR. O copolímero poli-{estireno-co-4-vinilpiridina} apresenta sinais típicos do sistema aromático em 3024 cm⁻¹ e 1672 cm⁻¹ e da unidade C=N do anel piridina em 1597 cm⁻¹. O polímero sulfonado apresenta sinais em 3533 cm⁻¹ deformação axial da ligação N-H proveniente da unidade piridínica protonada. O copolímero poli-{estireno-co-ácido acrílico} apresentou deformações axiais correspondentes a carbonila (C=O) em 1705 cm⁻¹, e sinais típicos de sistema aromático (C=C) em 3417 cm⁻¹. O polímero sulfonado apresenta uma banda de deformação axial axial (SO₃H) entre 1126 e 1211 cm⁻¹.

As análises termogravimétricas (TGA) do composto poli-{estireno-co-4-vinilpiridina} apresenta duas temperaturas de perda de massa, em 235°C e 466°C.

O polímero sulfonado apresentou-se menos estável termicamente, devido à redução da temperatura de decomposição. O poli-{estireno-co-ácido acrílico} demonstrou perdas de massa em 163°C e 462°C. No polímero sulfonado verificou-se comportamento semelhante ao poli-{estireno-co-4-vinilpiridina} sulfonado. A análise viscosimétrica aponta massa molar de 47553 g/mol. A rota sintética para preparação de nanoníquel está em curso.

Conclusão

A rota sintética mostrou-se adequada para nanocompósitos. Os espectros de IR, comprovam os grupos sulfonas, entretanto algumas caracterizações estão em andamento.

Fonte Financiadora

PIBIC/CNPq/UNESC

Referências Bibliográficas

- [1] PAULA, M. M. S. & col. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17 n°8 São Paulo, 2006.
[2] DA SILVA, L. & col. **Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems (Print)**, v. 29, p. 599-601, 2009.

18.8 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI-(ESTIRENO-CO-ACETATO DE VINILA) SULFONADO PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO SÓLIDO

Spricigo, L.P.^{1*}; Benavides, R.²; Paula, M.M.S.¹; Fior, M.A.¹; Silva, L.¹

¹Laboratório de Síntese de Complexos Multifuncionais - LASICOM - UNESC, Criciúma, SC.

²Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna H. 140, Saltillo, Coahuila, México.

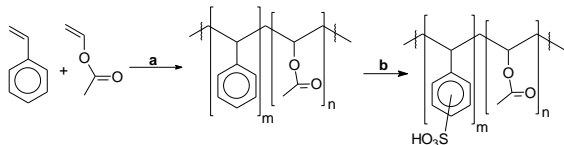
Palavras chaves: polímeros sulfonados, célula à combustível, acetato de vinila.

Introdução

Em função da crescente demanda por energia e do problema gerado pelo aquecimento global, é cada vez mais importante à busca por novas fontes de energia. Sistemas alternativos de geração de energia, as células a combustível do tipo PEMFC (Próton Exchange Membran Fuel Cell) vem se destacando por apresentar um alto fator de conversão energética, de forma limpa com baixo impacto ambiental. Os polímeros mais utilizados como eletrólito possuem estrutura de hidrocarboneto polifluorado, com unidades sulfonadas, como o Nafion®. Neste trabalho descrevemos a síntese de copolímeros derivados de estireno. O objetivo é obter eletrólitos poliméricos que possam ser utilizados em células à combustível.

Metodologia

O copolímero foi sintetizado pelo método de polimerização em massa com atmosfera inerte de argônio. Neste estudo foi utilizado para a reação estequiométrica 85:15 (Estireno-Acetato de Vinila). Peróxido de benzoíla foi empregado como iniciador radicalar. A reação de sulfonação foi realizada em um reator de 500mL, utilizando o ácido sulfúrico como agente sulfonante. Na Figura 1 podemos observar a rota sintética utilizada.



a=Peróxido de Benzoíla
b=H₂SO₄, CH₂Cl₂, aquecimento.

Figura(1)

Resultados e Discussão

Os produtos foram caracterizados por Viscosimetria, FTIR e TGA. A análise viscosimétrica apontou como massa molecular média 36900 g/mol. Observamos no espectro de FTIR bandas típicas do sistema aromático em 3059 cm⁻¹ a 3024 cm⁻¹ e sinais característicos do sistema alifático em 2986 cm⁻¹, sinais do sistema carbonílico em 1722 cm⁻¹. No polímero sulfonado observamos os sinais típicos de grupamento ácido. Na Figura 2 apresentamos os espectros de FTIR do copolímero (Figura 2a) e do copolímero sulfonado (Figura 2b).

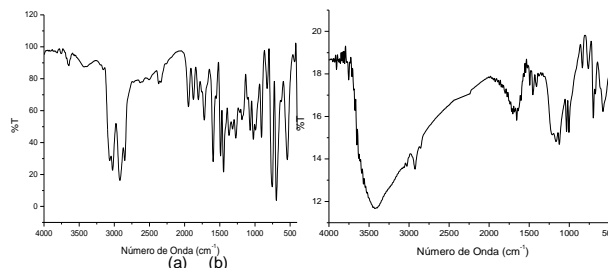


Figura 2. Espectro de FTIR dos polímeros preparados.

A análise de espectro de TGA dos copolímeros preparados indicou aumento da estabilidade térmica com a adição da unidade acetato de vinila ao estireno. Entretanto, observamos redução da estabilidade térmica do copolímero com a sulfonação (Figura 3).

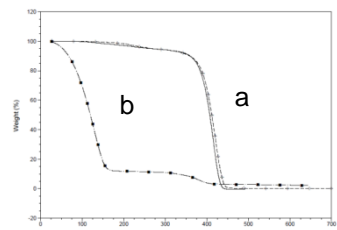


Figura 3. Análise térmica dos copolímeros. (a) Polietireno e copolímero estireno-acetato de vinila. (b) copolímero estireno-acetato de vinila sulfonado.

Conclusão

Os resultados de análise térmica do polímero indicam redução de massa elevada a baixa temperatura comparando o polímero sulfonado com o polímero não sulfonado. Esta perda de massa pode estar associado a perda de água de hidratação. Estes resultados mostram um potencial aplicativo destes materiais como eletrólitos para células a combustíveis já que a condutividade iônica destes materiais está associada a presença de água no polímero.

Fonte Financiadora

PIC/UNESC.

Referências Bibliográficas

- L. da Silva et al., Mater. Sci. Eng., C. 29 (2009) 599.
M.M. da S. Paula et al. Mater. Sci. Eng., C. 29 (2009) 647.

18.9 DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS DE BASE POLIMÉRICA DO TIPO PANI-Fe

De Pellegrin, M. Z.¹; Duarte, G. W.¹; Tachinski, C. G.¹ e Fiori, M. A.¹.

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do extremo Sul Catarinense, UNESC.

Palavras chaves: Nanocompósitos, polianilina, filmes finos.

Introdução

Nas últimas décadas, os nanomateriais ganharam crescente atenção tanto da comunidade científica quanto da indústria, por possuírem alta área superficial e, assim, terem suas propriedades óticas, elétricas e de catálise potencializadas. Aplicações para nanomateriais têm evoluído de forma exponencial, pode-se citar seus usos em sensores, A técnica utilizada nesse trabalho foi a eletrodeposição potencioestática. Técnica esta que já vem sendo aplicada em produção de filmes finos magnéticos e permite via controle de potencial obter camadas depositadas de espécies diferentes através da variação de potencial de deposição.

Metodologia

A primeira parte da determinação das condições ideais para a fabricação de filmes finos de nanocompósito PANI-Fe, foi a determinação das variáveis envolvidas. Concentração das duas espécies, anilina e sulfato de ferro, potencial e tempo de deposição foram as primeiras a ser analisadas. O processo se iniciou com o estudo da voltametria cíclica de banhos eletroquímicos com diferentes concentrações de solução aquosa de anilina dissolvida em ácido sulfúrico, de solução aquosa de sulfato de ferro e de ambos na mesma solução, para determinar as melhores condições. Pelas voltametrias notou-se que as deposições de polianilina e de ferro ocorrem em potenciais diferentes. Nesse estudo busca-se um potencial único de deposição, utilizou-se os potenciais em que verifica-se a deposição da polianilina, sabe-se que ao depositar a anilina, átomos de ferro são arrastados em direção ao eletrodo de trabalho. O tempo de deposição foi definido através de seguidas deposições utilizando o mesmo banho e o mesmo potencial.

Resultados e Discussão

As figuras abaixo, mostram a inclusão de átomos de ferro na estrutura da Amostra 1, que tem as seguintes condições de deposição: 0,1M FeSO₄ ; 0,1N H₂SO₄ ; 0,5M Anilina ; potencial de 1,2V

^amarcelozp@gmail.com, ^bgwduarte@gmail.com, mfi@unesc.net

durante 2 minutos. A Amostra 2 foi confeccionada com : 0,1N H₂SO₄ ; 0,5M Anilina ; potencial de 1,2V durante 2 minutos. Essas são as melhores condições de deposição obtidas nos experimentos. Através de análise por EDS verificou-se a inclusão de 3,17% em massa de ferro na amostra 1.

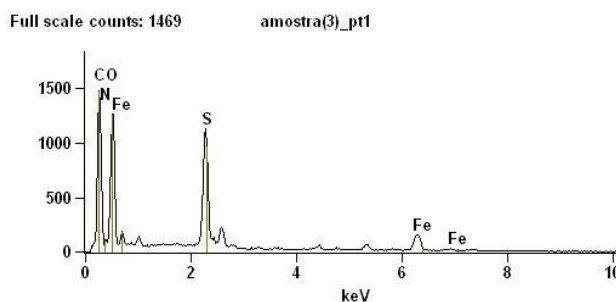


Figura 1 – Amostra 1

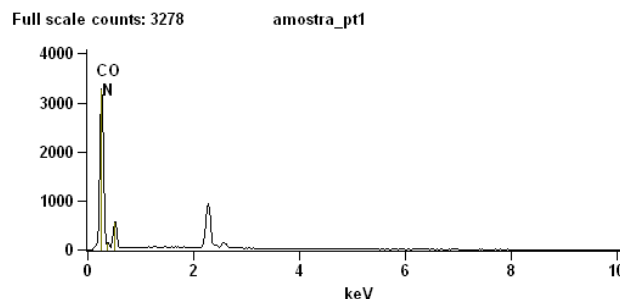


Figura 2 – Amostra 2

Conclusão

A determinação das condições ótimas de eletrodeposição do compósito PANI-Fe e uma análise dos métodos de condução elétrica permitem continuar as pesquisas laboratoriais e seguir com análises mais aprofundadas quanto as características magnéticas dos filmes.

Fonte Financiadora

Fonte financiadora: Programa de Iniciação Científica PIC170/UNESC.

Referências Bibliográficas

DINI, J.; *Electrodeposition – The Materials Science of Coating and Substrates*. Noyes Publication, 1993, 367 p.

18.10 Preparação e caracterização de membranas poliméricas para uso em células a combustível

Batista, B. T.^{*}; Santana, B. L.; Paula, M. M. S.; Fiori, M. A.; Da Silva, L.

Laboratório de Síntese de Complexos Multifuncionais - LASICOM - Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, Criciúma, SC.

Palavras chaves: Eletrólitos, células a combustível, compósitos.

Introdução

Nas últimas décadas, a crescente demanda de energia e o alto índice de poluição provocado pelo uso de combustíveis fósseis, principalmente em veículos automotores chamam a atenção da comunidade científica para a busca de novas fontes de energia. Neste contexto, o hidrogênio é uma alternativa ao sistema atual de geração de energia, podendo ser convertido em energia e calor com elevada eficiência e baixa poluição de NO_x, de particulados e de ruído.¹ As tecnologias emergentes baseadas em células a combustível podem fazer a transformação de combustíveis ricos em hidrogênio como o gás natural, o metanol, o etanol e o biogás de forma limpa e eficiente.² Neste trabalho descrevemos a preparação e caracterização de compósitos copolímero estireno/ácido acrílico com perclorato de sódio.

Metodologia

Para este estudo, utilizamos o copolímero poli{estireno-co-ácido acrílico} na proporção 92:8 de estireno e ácido acrílico respectivamente. O Esquema 1 apresenta a rota de síntese utilizada.

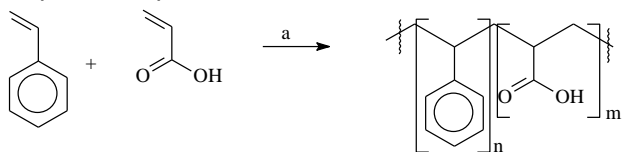


Figura 1. Esquema de síntese utilizado.

Para a preparação dos compósitos foram utilizados 4 concentrações diferentes do sal (Perclorato de sódio), 5%, 10%, 15% e 20% em massa do sal. A mistura foi preparada por agitação mecânica seguida de ultrassônico por 15min. A mistura foi preparada a partir de 3 g do polímero utilizando dimetilacetamida como solvente. Os compósitos foram caracterizados por espectroscopia de Infravermelho (FTIR). As medidas de condutividade foram realizadas empregado a técnica de quatro pontas.

Resultados e Discussão

A figura 1 apresenta os espectros de FTIR obtidos para o copolímero puro (Figura 1a) e para o compósito com 5% de perclorato de sódio.

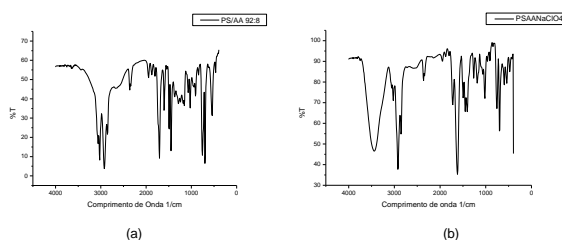


Figura 1. Espectro de FTIR do copolímero (a) e do compósito (b).

Comparando os espectros de FTIR observamos os sinais característicos do sistema aromático e da carbonila (Figura 1a). No compósito, estes mesmos sinais são observados, entretanto, com deslocamento na posição e intensidade da banda (figura 1b). Este comportamento é atribuído a interações eletrostática entre íons do sal e o copolímero. As medidas de condutividade apresentaram valores significativos para 5 e 10% em massa de sal no compósito. Para concentrações maiores não foi possível realizar as medidas.

O valor mais significativo foi obtido para a composição contendo 5% de perclorato de sódio.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstram que é possível incrementar a condutividade de polímeros não sulfonados com a adição de sais. Entretanto, a limitação de solubilidade limita também o acréscimo de condutividade.

Fonte Financiadora

Fonte financiadora: PIC/UNESC.

Referências Bibliográficas

1. L. da Silva et al., Mater. Sci. Eng., C. 29 (2009) 599.
2. M.M. da S. Paula et al. Mater. Sci. Eng., C. 29 (2009) 647.

18.11 PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS VIA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EM MATRIZ POLIMÉRICA

Merlini, A.¹; Paiter, F.A.¹; Ferrari, M.S.¹; Silva, L.^{1,2}; Paula, M.M.S.^{1*}

¹ Laboratório de Síntese de Complexos Multifuncionais - Lasicom – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, Brasil, SC.

² Laboratório de Pesquisa em Energia – Lapen - Universidade do Vale do Itajaí, São José, Brasil, SC.

Palavras chaves: nanocompósitos, matriz polimérica.

Introdução

Introdução: O interesse pelo desenvolvimento de nanomateriais tem crescido, principalmente por que ao incorporar nanopartículas em determinados materiais, polímeros, por exemplo, um pequeno percentual dessas partículas pode alterar radicalmente as propriedades desses materiais. [1] Neste estudo avaliamos a influência da adição de nanopartículas de cobre na estabilidade térmica de matrizes poliméricas.

Metodologia

Metodologia: Os copolímeros poli-{estireno-co-ácido acrílico} e poli-{estireno-co-4-vinilpiridina} na proporção mássica de 92:8, foram sintetizados utilizando reação de polimerização via radicalar. As reações se procederam a uma temperatura de 75°C e um tempo reacional de 3 horas.

Para a sulfonação foi utilizado ácido sulfúrico como agente sulfonante e clorofórmio como solvente. Ambas as reações ocorreram sob atmosfera inerte de argônio, e uma temperatura de 45°C. As figuras 1 e 2 apresentam os esquemas das reações.

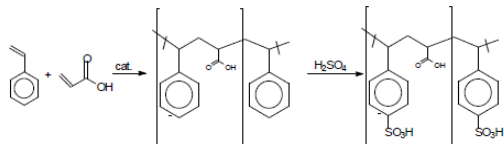


Figura 1. Reação de síntese e sulfonação do polímero poli-{estireno-co-ácido acrílico}

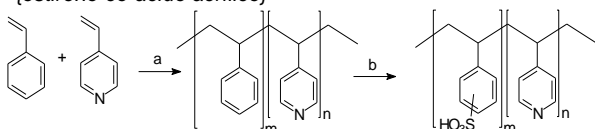


Figura 2. Reação de síntese e sulfonação do polímero poli-{estireno-co-4-vinilpiridina}.

A caracterização dos copolímeros de estireno foi efetuada via técnicas de: TGA, FT-IR e viscosimetria.

As nanopartículas de cobre foram preparadas via redução química do CuSO_4 com NaBH_4 . A uma massa de copolímero previamente solubilizada, foi adicionada uma alíquota de solução de nanoCu.

Resultados e Discussão

Resultados e Discussão: O espectro de FT-IR para o poli-{estireno-co-ácido acrílico} apresentou deformações axiais correspondentes a carbonila (-C=O-) em 1705 cm^{-1} , e sinais típicos de sistema aromático (-C=C-) em 3024 cm^{-1} . O polímero sulfonado apresentou bandas de deformação axial (SO_3H) entre 1126 e 1211 cm^{-1} . O poli-{estireno-co-4-vinilpiridina} apresenta sinais típicos do sistema aromático em 3024 cm^{-1} e 1672 cm^{-1} e da unidade C=N do anel piridina em 1597 cm^{-1} , já o polímero sulfonado apresenta sinais em 3533 cm^{-1} deformação axial da ligação N-H proveniente da unidade piridínica protonada. As análises termogravimétricas (TGA) do poli-{estireno-co-ácido acrílico} apresenta duas temperaturas de perda de massa, em 163°C e 462°C . O polímero sulfonado apresentou-se menos estável termicamente, devido à redução da temperatura de decomposição. Para o polímero poli-{estireno-co-4-vinilpiridina} as perdas de massa se deram em 235°C e 466°C , e o sulfonado, apresentou comportamento semelhante ao poli-{estireno-co-ácido acrílico} sulfonado. A análise viscosimétrica do poli-{estireno-co-4-vinilpiridina} mostrou uma massa molar de 47553 g/mol .

Conclusão

Conclusão: É possível preparar filmes poliméricos incorporando nanoCu. A caracterização dos nanocompostos está em curso, contudo os resultados preliminares sugerem que a adição de nanoCu modifica as propriedades da matriz polimérica original.

Fonte Financiadora

Fonte financiadora: PIBIC/CNPq/UNESC.

Referências Bibliográficas

[1] Kordesch, K., G., **Fuel and Their Applications**, Weinheim; new York; Basel; Cambridge; Tokyo: VHC, P. 181-206, 1996.

18.12 PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Santana, B.L.^{*}; Batista, B. T.; Paula, M. M. S.; Fiori, M. A. e Da Silva, L.

¹ Laboratório de Síntese de Complexos Multifuncionais - LASICOM - Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, Criciúma, SC.

Palavras chaves: Célula a combustível, perclorato de lítio, compósitos.

Introdução

Um novo conceito tecnológico de geração de energia surgiu nos últimos anos, as Células a Combustível (CC). Dentre os diferentes tipos CC existentes, a células de eletrólito polimérico sólido (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells – PEMFC) é o modelo mais indicado para pequenas plantas estacionárias e veículos automotores, devido à elevada densidade de potência [1]. Nos últimos anos, eletrólitos poliméricos com condutividade baseada na presença de água são bem descritos na literatura. O potencial em baterias, capacitores e outros dispositivos eletroquímicos também podem ser explorados. Neste trabalho descrevemos a preparação e caracterização de compósitos copolímero estireno/ácido acrílico com perclorato de lítio. O objetivo é a obtenção de compósitos com condutividade iônica compatível com a aplicação desejada.

Metodologia

Os reagentes utilizados neste trabalho foram obtidos de diversas fontes sendo utilizados como recebidos. O copolímero sintetizado para este estudo foi o poli{estireno-co-ácido acrílico} (PSAA) na proporção 92:8 de estireno e ácido acrílico respectivamente, feito da seguinte forma: em um reator de 500 mL equipado com aquecimento, agitação mecânica foram adicionados estireno e ácido acrílico. Adicionou-se peróxido de benzoíla como iniciador radicalar. A reação foi mantida a 80 °C por 2h e 15min. O polímero foi precipitado em metanol, seguido de secagem a pressão atmosférica e temperatura ambiente. A preparação dos compósitos incorporados com sal (perclorato de lítio) foram feitos nas proporções de 5, 10, 15 e 20%. Cada uma delas foi adicionada a 3g do copolímero, com agitação mecânica, seguido de banho ultrassônico por 15min.

Resultados e Discussão

O espectro de infravermelho apresentou sinais característicos do sistema. Foram observados picos

característicos (figura 1a), os sobretoms característicos de anel aromático (1600 a 2000 cm^{-1}), sinais da unidade carbonila C=O (1705 cm^{-1}), ligação C-H do anel aromático (3024 cm^{-1}). Com a adição do sal (figura 1b) pode-se observar uma mudança nos picos de absorção entre 2300 a 2400 cm^{-1} e 1500 a 1800 cm^{-1} em resultado da interação entre o copolímero o sal (perclorato de lítio).

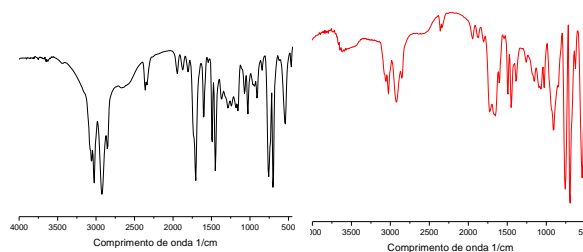


Figura 1a: FTIR do copolímero

Figura 1b: FTIR copolímero com adição do sal.

A tabela a seguir mostra os resultados obtidos pelo método sonda das quatro pontas:

Tabela 1. Medidas das condutividades dos diferentes compósitos preparados.

Compósitos	Condutividade ($1/\Omega$)
PSAA/5%LiClO ₄	$8,24 \times 10^{-4}$
PSAA/10%LiClO ₄	$1,34 \times 10^{-4}$
PSAA/15%LiClO ₄	$5,06 \times 10^{-5}$
PSAA/20%LiClO ₄	$5,29 \times 10^{-5}$

Conclusão

Com a adição do sal houve mudança nos picos de absorção apresentados no FTIR. O compósito que apresentou melhor condutividade foi o PSAA/10%LiClO₄. O aumento da concentração do sal reduziu a condutividade.

Fonte Financiadora

Fonte financiadora: PIBIC/UNESC.

Referências Bibliográficas

[1]SIMOES, G. C. et. al. Estudo da utilização de novas membranas poliméricas em substituição ao nafion em células a combustível do tipo PEM. 2009. p. 1-1.

18.13 PROCEDIMENTO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE POLIPIRROL EM ÁCIDO TOLUENO SULFÔNICO.

Consenso, C. E.¹; Napolini, M .A.¹; Duarte, G.W.¹; Tachinski, C.G.¹; Fiori, J. Jr.¹; Fiori, M. A.¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do extremo Sul Catarinense, UNESC.

Palavras chaves: Eletropolimerização, polipirrol.

Introdução

Nas últimas décadas muitas aplicações tecnológicas têm sido motivo para a intensificação de estudos e desenvolvimentos de polímeros condutores. Um dos polímeros com ampla aplicação é o polipirrol que vem sendo amplamente estudado por ser este um polímero condutor que se destaca por sua alta estabilidade, baixa toxicidade e facilidade de síntese por meios eletroquímicos e químicos. Dentre as várias rotas possíveis de produção de polipirrol destacam-se a síntese química e a eletropolimerização.

A eletropolimerização permite controlar as propriedades físicas e químicas do filme polimérico através das condições de síntese, tais como densidade de corrente aplicada, temperatura, eletrólito, natureza do metal que constitui o eletrodo de trabalho. Esta técnica apresenta-se como um processo de fácil execução, rápido e limpo. Em alguns estudos, para melhorar as propriedades elétricas e sua estabilidade no tempo, têm se utilizado a adição de dopantes aromáticos, sendo o mais utilizado o ácido p-tolueno sulfônico. Acredita-se que na presença deste ácido ocorre aumento da condutividade devido a intercalação do dopante entre as moléculas do polímero, facilitando o transporte de cargas entre as cadeias.

Este trabalho, por sua vez, apresenta resultados preliminares de estudos do efeito de parâmetros para eletropolimerização, como potencial de eletropolimerização e tipo de eletrólito, nas propriedades elétricas de filmes de polipirrol eletrodepositados sobre substratos de aço inoxidável.

Metodologia

Na primeira etapa do trabalho foram realizados voltamogramas para o estudo da eletrodinâmica de soluções contendo polipirrol e p-tolueno sulfônico. A partir dos voltamogramas foram estabelecidos os potenciais de redução do polipirrol. A partir destes potenciais foram eletrodepositados, com diferentes valores de potenciais e constantes filmes de polipirrol nos substratos de aço inoxidável. Os mesmos foram submetidos a caracterização elétrica

com curvas do tipo $i(A)$ versus $v(V)$ e medidas de resistividade quatro pontas. Foi utilizado um Potenciostato (modelo SP-50).

Resultados e Discussão

Os resultados preliminares obtidos a partir da eletrodeposição de polipirrol dopado com ácido p-tolueno sulfônico apresentaram filmes com aspectos homogêneos e esta por sua vez ocorreu na forma de oxidação dos filmes de polipirrol sobre o substrato de aço inoxidável.

Foi observado que as condições de eletrodeposição e a natureza do substituinte afetam a morfologia da superfície dos filmes e as propriedades eletroquímicas dos materiais. Os filmes apresentaram cor característica preto com boa resistência mecânica e após incorporação do surfactante os filmes apresentaram maior condutividade sendo que o polipirrol puro apresentou condutividade de $9 \times 10^{-12} \text{ S/cm}^{-1}$ e polipirrol com ácido p-tolueno sulfônico apresentou condutividade de $1,2 \times 10^{-10} \text{ S/cm}^{-1}$, sendo analisado melhor potencial de eletrodeposição de +1,10V. Posteriormente serão efetuados testes avaliando toxicidade dos filmes para posterior aplicação em músculos artificiais.

Fonte Financiadora

Fonte financiadora: Programa de Iniciação Científica PIBIC/UNESC.

Referências Bibliográficas

SIMONI, Helio. et al. *Proteção do alumínio contra corrosão por filmes de polipirrol depositados por cronoamperometria em meio aquoso contendo ácido p-tolueno sulfônico*. p 1-3. S.J.Campos – SP.

.MARTINS, N.C.T. et al. *Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on aluminium alloy 6061-T*. p 1-10. Portugal, 2008.

TALLMAN, D. E. et al. *Direct Electrodeposition of Polypyrrole on Aluminum and Aluminum Alloy by Electron Transfer Mediation*. p 1-8. Austrália, 2002.

^aeloisacantessi@hotmail.com, ^blica_napolini@hotmail.com, ^cmfi@unesc.net

18.14 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI-{ESTIRENO-CO-4-VINILPIRIDINA} SULFONADO PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO

Niero, D.F.¹; Santos, M.Fdos¹; Spricigo, L.P.¹; Santana, B.L.¹; Paula, M.M. da S.¹; Silva, L. da¹;

¹ Laboratório de Síntese de Complexos Multifuncionais - LASICOM - Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, Criciúma, SC.

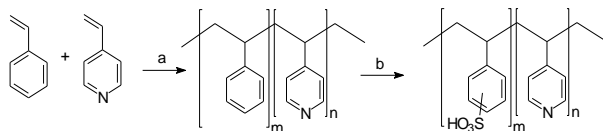
Palavras chaves: polímeros sulfonados, célula a combustível, vinilpiridina.

Introdução

Com o desenvolvimento tecnológico, a busca por novas técnicas de geração de energia impulsionam a criação de novos materiais para tais fins. Um dos materiais mais promissores para o uso em membranas para células a combustível são os polímeros. Porém, de uso limitado em função do alto custo em relação à sua vida útil. Os polímeros mais utilizados como eletrólito sólido possuem estrutura de hidrocarboneto polifluorado, com unidades sulfonadas, como o Nafion®. Baseado em estudos, acredita-se que a 4-vinilpiridina pode contribuir para esta nova série de polímeros, sendo o mesmo sulfonado ou não.

Metodologia

O poli-{estireno-co-4-vinilpiridina} foi sintetizado em atmosfera inerte de argônio. Neste estudo foi utilizado a relação estequiométrica 90:10 (estireno-4-vinilpiridina). A reação de sulfonação foi realizada em um reator de 500mL a temperatura de 40°C, utilizando o ácido sulfúrico como agente sulfonante. A rota sintética utilizada é descrita no esquema abaixo:



Esquema 1

a=Peróxido de Benzoíla
b=H₂SO₄,CHCl₃ e Δ

Resultados e Discussão

A caracterização dos produtos se deu por viscosimetria, FTIR e TGA. A viscosimetria apontou como massa molar viscosimétrica média de 71625 g/mol para a razão estequiométrica de 90:10. No espectro de FTIR bandas típicas dos sistemas aromático em $\nu_{HC} = 3059 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{C=C} = 3024 \text{ cm}^{-1}$ e sinais do sistema piridínico $\nu_{C=N} = 1597 \text{ cm}^{-1}$. No material sulfonado, há sinais entre $3446,79 \text{ cm}^{-1}$ ao qual são atribuídas à vibrações da unidade OSO₂. A preparação das membranas para análise das propriedades mecânicas foram obtidas por meio do método "casting", onde consiste na evaporação lenta do solvente até que somente reste o polímero

na forma de filme.

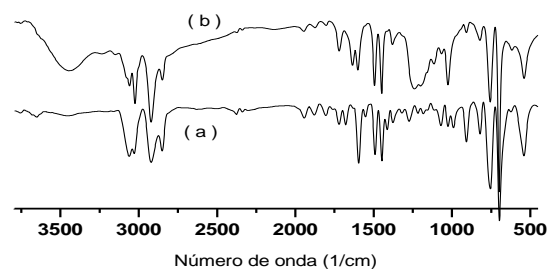


Fig.1: Espectros de FTIR de (a) poli-{estireno-co-4-vinilpiridina} e (b) poli-{estireno-co-4-vinilpiridina} sulfonado.

As propriedades mecânicas das membranas não foram satisfatórias. Os resultados de TGA demonstram que o copolímero é mais estável termicamente em comparação ao homopolímero de estireno.

Conclusão

O poli-{estireno-co-4-vinilpiridina} sulfonado se mostra promissor para uso em células a combustível. O copolímero também se mostra promissor, uma vez que o mesmo é insolúvel em metanol e etanol. Propriedades mecânicas podem ser otimizadas via otimização da rota sintética.

Fonte Financiadora

PIC/UNESC e CNPq.

Referências Bibliográficas

- DA SILVA, L.; SILVA, F. E. ; MIRANDA, R. ; PAULA, MMS . Humidity and pH sensor based on sulfonated poly-{styrene-acrylic acid} polymer. Synthesis and Characterization. 2008.
- Da Silva, L ; Da Silva, F ; Franco, C ; Nuernberg, R ; Gomes, T ; Miranda, R ; Paula, M. M. S., *Materials Science & Engineering. C*, v. 29, p. 599-601, 2009
- P Guo, W Guan, L Liang, P Yao. *Journal Colloid and Interface Science*, 323 (2008), p. 4517.

18.15 DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS BACTERICIDAS E FUNGICIDAS CONTENDO ESPÉCIES DE Zn^{2+} PARA APLICAÇÃO COMO ADITIVO ANTIMICROBIANO.

Fernandes, M. P.^{1,a}; Mendes, E.^{2,b}; Oliveira, C. M.^{1,c}; Fiori, M. A.^{1,d}

¹Departamento de Engenharia de Materiais e Engenharia Química, Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

Palavras chaves: Troca iônica, Vidro biocida.

Introdução

O desenvolvimento e a aplicação de materiais com ação antimicrobiana têm se mostrado uma forma eficiente para a redução de riscos oferecidos à vida humana pela ação de fungos, bactérias e outros patógenos. Sabe-se que, através do efeito oligodinâmico – efeito tóxico dos íons metálicos sobre diversos microorganismos, mesmo em concentrações relativamente baixas – alguns metais promovem a morte de microorganismos e impedem a proliferação dos mesmos. Em particular, a incorporação de íons zinco concede aos materiais alta propriedade bactericida e fungicida, com efeitos proporcionais a concentração de íons. Empregando o processo de troca iônica entre íons de sódio, presentes em materiais vítreos, e íons de zinco, poderá ser desenvolvido um material vítreo em pó com propriedades bactericidas e fungicidas para uso em inúmeros produtos. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da concentração de sulfato de zinco no meio iônico e do tempo de reação na eficiência bactericida e fungicida de aditivos vítreos biocidas produzidos por processo de troca iônica em solução aquosa.

Metodologia

O pó de vidro foi submetido à troca iônica em um meio iônico contendo $ZnSO_4$ como fonte de íons zinco e $NaNO_3$ como auxiliar de reação. Neste processo, o vidro foi imerso em uma solução contendo o meio iônico e mantido sob constante agitação. Após a troca iônica, cada amostra foi lavada em água deionizada por dois dias, para que o sódio residual incorporado na superfície do vidro durante a troca iônica fosse removido. Diferentes quantidades de $ZnSO_4$ no meio iônico (4,00; 11,00; 18,00 g) e diferentes tempos de reação (2,0; 5,0; 8,0 h) foram utilizados no desenvolvimento das amostras e o efeito das ações bactericida e fungicida foram avaliados empregando o método de planejamento experimental fatorial e técnicas de caracterização microbiológica – método disco-difusão com as espécies de bactéria *Escherichia coli*

e *Staphylococcus aureus* e a espécie de fungo *Candida albicans*. O projeto experimental utilizado foi do tipo fatorial 2^k , com dois fatores.

Resultados e Discussão

Os resultados microbiológicos foram analisados estatisticamente, de acordo com o planejamento experimental. A análise estatística dos resultados mostra que as variações da massa de $ZnSO_4$ utilizada no meio iônico e do tempo de reação, em processos de troca iônica efetuados em solução aquosa, foram significativas para a área do halo de inibição obtida pelo método disco-difusão para as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* e para o fungo *Candida albicans*.

Conclusão

A formação do halo de inibição durante a análise microbiológica comprova a propriedade biocida de íons Zn^{2+} e mostra que o uso de $ZnSO_4$ como sal fornecedor de íons zinco é adequado. Os resultados ainda mostram que o processo de troca iônica pode ser realizado em solução aquosa, sem necessidade de tratamento térmico. A análise estatística dos dados mostra que a massa de $ZnSO_4$ utilizada no meio iônico e o tempo de reação são significativos para o desenvolvimento de vidros com propriedades bactericida e fungicida.

Fonte Financiadora

Fonte financiadora: PIBIC/UNESC

Referências Bibliográficas

- [1] FIORI, M. A.; PAULA, M. M. S.; BERNARDIN, A. M.; RIELLA, H. G. e ANGIOLETTO, E. Materials Science and Engineering C (2009), p. 1-5.
- [2] CHAKRAVARTI, A.; GANGODAWILA, S.; LONG, M. J.; MORRIS, N. S.; BLACKLOCK, A. R. e STICKLER, D. J. The Journal of Urology 174 (2005), p. 1129-1132.
- [3] SILVER, Simon. Bacterial silver resistance: Fems Microbiology Reviews, University Of Illinois - Chigago USA, p.1-13, 29 abr. 2003.

18.16 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE POLIANILINA POR ELÉTRODEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO DE AÇO INOX.

Souza, J.^{1,a}, Caldart, C.^{1,b}, Pelegrin, M.^{1,c}, Fiori, J. Jr.^{1,d}, Fiori, M.A.^{1,e}.

¹ Laboratório de Materiais Avançados e Processamento de Polímeros – LMPP – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do extremo Sul Catarinense, UNESC.

Palavras chaves: Obtenção de filme fino de PANI.

Introdução

Dispositivos eletrônicos poliméricos precisam de melhorias em suas características elétricas e interfaciais para se obter melhores desempenhos. Neste sentido, a técnica de eletrodeposição pode ser empregada para a deposição de filmes finos com propriedades especiais e ser muito útil para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Em particular, os primeiros relatos sobre eletrodeposição de polianilina sobre silício para dispositivos eletrônicos e, apresentou baixa capacidade de retificação [1] e elevada resistência em série [2]. Neste trabalho foi avaliado a influência do potencial de eletropolimerização e tempo de eletropolimerização sobre morfologia de filmes de polianilina sobre aço inox para posterior eletrodeposição de nanofibras de polianilina sobre substratos de silício monocristalino.

Metodologia

Preparação do eletrodo de filme de polianilina. Um substrato de aço inoxidável (18Cr-8Ni), com área superficial de 0,15 cm² foi usado como eletrodo de trabalho. Antes do uso, o eletrodo foi imerso em uma solução 0,5M de H₂SO₄ por 24,0 h. Uma placa de foi utilizado como contra-eletrodo e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado. Como eletrólito foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico 0,6 M contendo 0,4 M de monômero de anilina. Os potenciais utilizados para a eletrodeposição foram definidos como 0,8 V, 0,9 V e 1,0 V. Os tempos para eletrodeposição foram 90,0, 150,0 e 210,0 segundos.

Caracterização elétrica: Para determinar a condutividade elétrica, foi aplicado o método de sonda de quatro pontas. As medidas elétricas sobre os filmes de PANI foram realizadas com valores pré determinados de polarização: 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75; 2,00; 2,25 e 2,50 V. As curvas de *i* versus *V* foram obtidas em um intervalo de tensão de -2,5 V a 2,5 V com taxa de varredura de 0,1 V/min.

Resultados e discussão

A condutividade elétrica dos filmes de polianilina depende fortemente do potencial elétrico aplicado. O aumento da tensão elétrica promove o aumento dos valores da condutividade elétrica em todos os filmes de polianilina. Observa-se que com menores campos elétricos a condutividade não mostra grande variação. Com maiores campos elétricos, ocorre o aumento da condutividade elétrica do polímero.

Estes resultados são um forte indicativo de que os mecanismos de condução presentes nas fibras de polianilina são positivamente afetados pelo aumento da energia potencial elétrica.

Através das análises pode-se notar que maiores potenciais elétricos promovem a formação de filmes de polianilina com um maior nível de oxidação, resultando em fases de maior condutividade elétrica, tais como a esmeraldina. No entanto, o aumento excessivo do potencial de eletrodeposição provoca redução na condutividade elétrica dos filmes.

Conclusão

Todos os fatores analisados no trabalho afetam as propriedades elétricas dos filmes de polianilina. Os resultados indicaram que o aumento do potencial elétrico, o potencial de eletrodeposição e o tempo de eletrodeposição influenciam positivamente na condutividade elétrica do composto.

Fonte Financiadora

Programa de Iniciação Científica PIC-170/UNESC.

Referências Bibliográficas

- [1] Static and dynamic electrical investigations on AVB polymer light-emitting diode. *Synthetic Metals* 132 (2003) 117–122. F. Maraia*, S. Romdhanea, L. Hassinea, M. Majdoubb, H. Bouchriha. [2] Haibin Zhang, Jixiao Wang, Zhi Wang, Fengbao Zhang, Shichang Wang. Electrodeposition of polyaniline nanostructures: A lamellar structure. *Synthetic Metals*, 159 (2009) 277–281.

*(jnsjonas23@hotmail.com)

