

Pamela Elizabeth Velarde Loayza

**Síntese e caracterização de recobrimentos de cobre em
membranas de Poliimida (PIR 003) e Fita Kapton**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi
Co-orientador: Prof. Rogerio Navarro Correia de Siqueira

Rio de Janeiro
Dezembro de 2020

Pamela Elizabeth Velarde Loayza

**Síntese e caracterização de recobrimentos de cobre em
membranas de Poliimida (PIR 003) e Fita Kapton**

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-
graduação em Engenharia de Materiais e de Processos
Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC Rio

Prof. Rogerio Navarro Correia de Siqueira

Co-orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC Rio

Prof. José Brant de Campos

Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Profa. Suzana Bottega Peripolli

SENAI - Departamento Regional do Rio de Janeiro

Prof. Valdir Florencio da Veiga Junior

Instituto de Engenharia Militar - IME

Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães De Souza

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC Rio

Rio de Janeiro, 28 de Dezembro de 2020

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Pamela Elizabeth Velarde Loayza

Graduou-se em Engenharia Química pela Universidad Nacional de San Agustín - Perú em 2004. Graduo-se de Mestre pela Universidade Católica do Rio de Janeiro em setembro do 2015 pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Ficha Catalográfica

Velarde Loayza, Pamela Elizabeth

Síntese e caracterização de recobrimentos de cobre em membranas de Poliimida (PIR 003) e Fita Kapton / Pamela Elizabeth Velarde Loayza ; orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi ; coorientador: Rogerio Navarro Correia de Siqueira. – 2020.

v., 171 f. : il. color. ; 30 cm

1. Tese (doutorado)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2020.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia Química e de Materiais - Teses. 2. Recobrimento de cobre. 3. Poliimidas. 4. Redução com H₂. 5. Adesão. 6. Funcionalização. I. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. II. Siqueira, Rogerio Navarro Correia de. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

CDD:620.11

A Deus

Por ter me permitido chegar a este ponto e me dar saúde para atingir meus objetivos, me deu forças para seguir em frente e não desmaiar nos problemas que surgiram, me ensinando a enfrentar as adversidades sem nunca perder minha dignidade ou desmaiar na tentativa.

A Valentina Rebecca

Teu sorriso e carinho são os gatilhos da minha felicidade, do meu esforço, da minha vontade de buscar o melhor para você. Mesmo em tua pouca idade, você me deu muita motivação e consegue trazer o melhor de mim para você.

Agradeço por me ajudar a encontrar o lado doce da vida. O segredo é manter a humildade com nosso Amado Deus e isso fará de você uma Guerreira.

Obrigada minha amada Vale!

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Professor Eduardo Brocchi pelo apoio, parceria amizade, motivação e confiança depositada, e aos professores do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Ao meu co-orientador Professor Rogério Navarro; pela ajuda, motivação, amizade, e por ter compartilhado seus conhecimentos para o desenvolvimento de minha dissertação.

Ao professor José Brant de Campos, pelo auxílio e parceria que me brindou na realização dos testes de adesão no CEFET.

Ao professores Suzana Bottega Peripolli, Valdir Florencio da Veiga Junior e Rodrigo F. M. de Souza, por aceitar e ser parte de minha banca para enriquecer este trabalho.

Ao Professor Francisco e Ana Carolina por me brindar apoio e orientação nos testes de adesão no CEFET.

A Raquel Checça, pelo seu apoio, parceria, confiança para sua ajuda com as medidas de DRX no CBPF.

À Sra. Carmem Façanha, por me brindar sua ajuda nesta temporada de estudo.

Ao Sr. Henrique da casa XXI, pela grande colaboração, amizade e suporte nos testes desenvolvidos.

A minha família por ter sempre essa confiança e apoio o tempo todo na realização da minha pesquisa, em especial a minha mãe Carmem, quem deu essa força moral e física para finalizar com êxito o doutorado.

A Ricardo Navarrete por ser o fundamento na construção de minha vida profissional, brindar as ferramentas do desejo de superação, tendo o espelho para ter o desenvolvimento de virtudes e gran coração que me levam a admirá-lo.

A minhas irmãs que o Brasil me deu, estos anos para levar a parceria de estudo, oração, muito grata com Lorenn de la Hoz, Isabela Vela, Jessica Palomares e Sandra Rosero.

Aos meus queridos amigos da casa XXI do departamento de Materiais (DEQM) pelo carinho demonstrado e ajuda durante o meu curso de Doutorado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos vocês e a todas aquelas pessoas que de alguma outra forma participaram no desenvolvimento da dissertação, tem minha eterna gratidão.

Resumo

Loayza, Pamela Elizabeth Velarde; Brocchi, Eduardo de Albuquerque (Orientador); Navarro, Rogerio Correia de Siqueira (Co-orientador). **Síntese e caracterização de recobrimentos de cobre em membranas de Poliimida (PIR 003) e Fita Kapton.** Rio de Janeiro, 2020. 171p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A formação de juntas metálicas / poliméricas estáveis é um enorme desafio nas ciências dos materiais. A adesão requer uma interface que é capaz de interagir especificamente com a fase metálica. As poliimidas apresentam grupos amino primários altamente reativos às superfícies metálicas. Os recobrimentos metal/polímero se utilizam principalmente como membranas de separação de gases (permeabilidade e permissividade) e como material de baixa constante dielétrica para dispositivos microeletrônicos. Este trabalho vem fornecer a síntese dos recobrimentos metal/polímero em poliimida e fita kapton, por redução com H_2 , com posterior compreensão dos mecanismos de quimio-absorção a base de catalisadores da base de paládio, prata, hipoclorito de sódio e da adição de solventes na poliimida PIR 003, que permite a adesão do cobre. Foram utilizados os precursores de cobre em $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e do $CuCl_2$, sintetizados a partir do CuO , para uma posterior redução em atmosfera de H_2 e obter cobre metálico no recobrimento, permitindo o desenvolvimento de novas abordagens para metalização de materiais baseados na redução por H_2 em polímeros. A utilização de modelos matemáticos permitiu dar uma visualização aproximada do ajuste dos parâmetros na redução do cobre por H_2 . As medidas do ângulo de contato nas poliimidas funcionalizadas deram uma visualização da influenciada adesão com o cobre e as medidas das caracterizações foram realizadas a fim de mostrar consistência dos resultados dos diferentes tratamentos, entre as quais foram: FTIR, MEV-EDS, TGA, DRX. O presente estudo demonstra que com o precursor de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e a funcionalização com o $NaClO$ 50 ml/l na poliimida, apresentou o maior valor de tamanho de cristalito de 61.8 nm e também de maior espessura de recobrimento de 182 μm . Finalmente, os testes de adesão para a poliimida PIR 003-Cu com o precursor de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, no recobrimento sem tratamento teve uma força de tração aproximada de 4MPa e no caso do tratamento Sn/Pd (0.1/0.2 g/l) uma média aproximada de 10 MPa.

Palavras-chave

Recobrimento de cobre; poliimidas; redução com H_2 ; adesão, funcionalização.

Abstract

Loayza, Pamela Elizabeth Velarde; Brocchi, Eduardo de Albuquerque (Advisor); Navarro, Rogerio Correia de Siqueira (Co-Advisor). **Synthesis and characterization of copper coatings on Polyimide membranes (PIR 003)**. Rio de Janeiro, 2020. 171p. PhD. Thesis– Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The formation of stable metallic / polymeric joints is a huge challenge in materials science. Adhesion requires an interface that is capable of specifically interacting with the metallic phase. Polyimides have primary amino groups that are highly reactive to metal surfaces. The coatings of these metal/polymer are mainly used as gas separation membranes (permeability and permittivity) and as a low dielectric constant material for microelectronic devices. This work provides the synthesis of metal/polymer coatings in polyimide and kapton tape, by reduction with H_2 , with further understanding of the chemo absorption mechanisms based on catalysts based on palladium, silver, sodium hypochlorite and the addition of solvents in the polyimide PIR 003, which allows the adhesion of copper. Copper precursors in $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ and $CuCl_2$, synthesized from CuO , were used for further reduction in H_2 atmosphere and to obtain metallic copper in the coating, allowing the development of new approaches for metallization of materials based on H_2 reduction in polymers. The use of mathematical models allowed an approximate visualization of the adjustment of the parameters in the reduction of copper by H_2 . The contact angle measurements in the functionalized polyimides gave a visualization of the influence of adhesion with copper and the characterization measurements were carried out in order to show consistency of the results of the different treatments, among which were: FTIR, MEV-EDS, TGA, DRX. The present study demonstrates that with the $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ precursor and the functionalization with 50 ml/l sodium hypochlorite in the polyimide, it presented the largest crystallite size value of 61.8 nm and also the largest coating thickness of 182 μm . Finally, the adhesion tests for the polyimide PIR 003-Cu with the precursor of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, in the untreated coating had a tensile strength of approximately 4MPa and in the case of the Sn/Pd treatment (0.1/0.2 g/l) a approximate average of 10 MPa.

Keywords

Copper coating; polyimides; reduction with H_2 ; adhesion; functionalization.

As coisas de Deus, trazem Paz

Sumário

1. Introdução	29
2. Objetivos	31
2.1 Objetivo geral	31
2.2 Objetivos específicos	31
3. Revisão Bibliográfica	32
3.1. Polímeros	32
3.1.1 Propriedades térmicas de plásticos	32
3.1.2. Termodinâmica da solução polimérica	33
3.1.3 Desenhos moleculares para membranas	34
3.1.4 Poliimidas	35
3.1.4.1 PIR 003	37
3.2 Nanopartículas	37
3.2.1 Precursor do recobrimento: Óxido de cobre (CuO)	39
3.2.1.1 Métodos de obtenção do CuO	40
3.2.2 Síntese de nanopartículas de CuO por coprecipitação:	41
3.4 Recobrimentos	42
3.4. Processos de elaboração de recobrimentos metal-polímero	42
3.4.1 Deposição de vapor químico	44
3.4.2 Tecnología ION-TRACK	44
3.4.3 Método úmido com etilenodiamina (EDA) e hidrazina:	46
3.4.4 Aspersão térmica:	47
3.4.5 Metalização a seco	48
3.4.6 Metalização úmida sem eletrólito	48
3.5 Tipos de recobrimentos	49
3.5.4.1 Auto-montagem	50
3.5.4.2 Revestimento ou deposição	51

3.5.4.3. Atração Eletrostática	51
3.5.4.4. Adsorção/Redução	51
3.5.4.5 Deposição sob pressão	52
3.5.4.6 Deposição por imersão	52
3.5.4.7 Montagem de camada por camada	53
3.5.4.8 Enxerto Químico	54
3.6 Química da colagem na adesão metal-polímero	54
3.6.1 Ligações Metal-Polímero	56
3.6.2 Intravamento mecânico	57
3.6.3 Reações redox através da interface Metal-Polímero	57
3.6.4 Interações ácido-base	58
3.6.5 Atração Eletrostática	58
3.7 Reação de átomos metálicos com grupos funcionais -O em superfícies de polímero	59
3.8 Falhas de adesão	60
3.8.1 Falhas na interface	60
3.8.3 Camada limite fraca	61
3.8.4 Concentração do polímero	61
3.8.5 Formação de poros nas membranas	63
3.9 Adesão das partículas na membrana metal-polímero	64
3.9.1 Tipos de adesão	64
3.10 Energia livre de superfície (SFE)	66
3.10.1. Componentes da energia de superfície: polares e dispersivos	67
3.10.2 Ângulo de contato	68
3.11. Rugosidade	70
3.12. Cristalinidade	71
4. Materiais e métodos	72
4.2 Planejamento experimental	72
4.2.1 Planejamento factorial	72
4.2.2 Decodificação do modelo matemático	74

4.2.3. Planejamento simplex: (modelo de primeira ordem)	74
4.3 Diagrama de distribuição de espécies	75
4.3.1 Para o CuCl_2	75
4.3.2 Para o CuSO_4	76
4.3 Síntese do óxido de cobre (CuO)	77
4.4 Síntese da membrana de poliimida PIR 003	79
4.5 Análise termogravimétrica (TGA)	81
4.6 Funcionalização	81
4.6.1 Funcionalização com SnCl_2 e PdCl_2	82
4.6.2 Funcionalização com AgNO_3	82
4.6.3 Funcionalização com NaClO	82
4.6.4 Funcionalização com solventes	83
4.7 Metodologia para determinar a energia de superfície	83
4.7.1 Ângulo de contato	84
4.8 Síntese do recobrimento poliimida-cobre	86
4.9 Caracterização	87
4.9.1 Análise do estereoscópio	87
4.9.2 FTIR das superfícies de poliimidas funcionalizadas	87
4.9.3 Difração de raios X (DRX)	88
4.9.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	89
4.10 Testes de adesão	89
5. Discussão e resultados	91
5.1 Desenho experimental	91
5.1.1 Análise da variância com réplicas no ponto central	92
5.1.2 Obtenção do modelo matemático para a redução do cobre	93
5.1.3 Decodificação do modelo matemático para a redução de cobre	93
5.1.4 Otimização de parâmetros com o modelo Simplex	93
5.2. Síntese das membranas	95
5.2.1. Análise do estereoscópio	95
5.2.2 Análise do TGA	97

5.2.3 Espectroscopia no infravermelho das poliimidas funcionalizadas	97
5.2.3.1 Espectro infravermelho do PIR 003	98
5.2.4 Ângulo de contato	100
5.2.5 Energia de superfície das poliimidas funcionalizadas	105
5.2.6 MEV para avaliar a superfície da poliimida PIR 003	107
5.2.7 Análise do EDS	108
5.3 Caracterização dos precursores do recobrimento (CuO)	109
5.3.1. DRX do CuO de cada um dos precursores	109
5.3.2 MEV das partículas do CuO com o precursor do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	111
5.3.3 MEV das partículas do CuO com o precursor do $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	112
5.4 Síntese do recobrimento poliimida-cobre	113
5.4.1 DRX dos recobrimentos polímero-Cu em poliimida PIR 003	117
5.4.2 DRX dos recobrimentos polímero-Cu na fita kapton	127
5.4.3 Tamanho de cristalito e cristalinidade	134
5.4.4 MEV da superfície para o recobrimento poliimida PIR 003-Cu com precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	136
5.4.4.1 MEV do recobrimento sem tratamento	136
5.4.4.2 MEV do recobrimento com a funcionalização de Sn/Pd (0.1/0.2 g/l)	138
5.4.4.3 MEV do recobrimento com a funcionalização de Sn/ AgNO_3 (0.1/0.06 g/l)	139
5.4.4.4 MEV do recobrimento com a funcionalização de NaClO 50 ml/l	141
5.4.4.5 MEV do recobrimento com a funcionalização do solvente ao 10%	142
5.4.5 MEV de superfície para o recobrimento com o precursor de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	144
5.4.5.1 MEV do recobrimento sem tratamento	144
5.4.5.2 MEV do recobrimento com a funcionalização de Sn/Pd (0.2/0.6 g/l)	145

5.4.6 MEV do corte transversal para o recobrimento poliimida PIR 003-Cu com precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	147
5.4.7 MEV do corte transversal para o recobrimento poliimida PIR 003-Cu com precursor de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	148
5.5 Teste de adesão	149
6. Conclusões	157
7. Trabalhos futuros	160
8. Refêrencias Bibliográficas	161
9. Anexos	165

Lista de figuras

Figura 1.(a) As cadeias poliméricas estão diluídas em um bom solvente, abaixo do concentração de sobreposição. (b) Região de transição c* onde as cadeias poliméricas começam a se sobrepor. (c) região semidiluída onde as cadeias poliméricas se sobrepõem, adaptado de Critchley. J .P. 2001	34
Figura 2. Morfología de polímeros adaptado de Yampollskii, Y.; Freeman, B., 2010.....	34
Figura 3. Diferentes curvas termogravimétricas, adaptado de Critchley. J .P. et al. 1986	36
Figura 4. Estrutura química do PIR 003	37
Figura 5. Estrutura química da fita kapton (poli - oxidifenileno - piromellitimida).....	37
Figura 6. Esquema da mesma massa de partículas, mas com diâmetro diferente, adaptado de Rodríguez, J. H. T., 2009	38
Figura 7. Escala das partículas (Fonte:file:///C:/Documents%20and%20Settings/arline/Configura%E7%F5e s%20locais/Temporary%20Internet %20Files/Content.IE5/OP2R4HIJ/363,52,Slide 52).....	38
Figura 8 Estrutura do óxido de cobre II. Adaptado de Rangel, W., M., 2014	39
Figura 9. Grupos funcionais em um polímero Lupamine® com baixo número de grupos formamida hidrolisados. (Spange, S., et al., 2006)	42
Figura 10. Condições para a formação de ligações covalentes entre os substratos de polímero e revestimentos poliméricos ou depósitos metálicos, adaptado de Friedrich, J., 2018.....	43
Figura 11. Esquema de radiação adaptado de Danziger, M., Voitus, W.,2003.....	45

Figura 12. Esquema de gravação adaptado de Danziger, M., Voitus, W.,2003	45
Figura 13. Micrografia SEM de laminado de cobre-poliimida e perfil de superfície de cobre. (a) Poliimida de cobre laminado, parcialmente separado após a aplicação de uma força de remoção muito alta (b) Perfil de superfície de cobre após a remoção completa do substrato de poliimida adaptado de Danziger, M., Voitus, W.,2003	46
Figura 14. (a) Seção transversal de aço de carbono com revestimento PA 12, interface com aderência e presença de poucos poros, (b) Seção transversal total da amostra de aço de carbono, mostrando o revestimento PA 12, adaptado de Lima, C. R. C., et al., 2012.....	48
Figura 15. Metalização de polímeros por processos a vácuo ou fase líquida, adaptado de Friedrich, J., 2018	49
Figura 16. Tipos típicos de membranas de nanocompósitos e números de publicação correspondentes relacionados a aplicações de tratamento de água, adaptado de Yin, J., Deng, B., 2015.....	50
Figura 17. MEV da membrana em presença do E. Coli, a) quitosana, b) quitosana recuberta em AgNO ₃ . (Zhu X. et al, 2010).....	51
Figura 18. a) Superfície de polissulfona, b) Superfície de TiO ₂ depositado em membranas de polissulfona (Bae T.H., Tak T.M., 2005)	52
Figura 19. Diagrama de montagem de nanofios no processo de revestimento por imersão adaptado de Pu DF, et al., 2015.....	52
Figura 20. Processo de revestimento por imersão em duas etapas para redes de nanofios de prata, adaptado de Pu DF, et al., 2015	53
Figura 21. Diagrama de montagem de nanofios no processo de revestimento por imersão, adaptado de Pu DF, et al., 2015.....	53
Figura 22. Exemplo de uma estrutura laminada polímero-metal adaptado de Friedrich, J., 2018.....	55
Figura 23. Interfaces metal-polímero com suas interfases adaptado de Friedrich, J., 2018.....	55

Figura 24. Comparação esquemática da força das interações (energia de dissociação de ligação) com a medida da aderência total entre um polímero e um revestimento. (Friedrich, J., 2018).....	56
Figura 25. Diagrama esquemático da dupla camada elétrica ao longo da interface polímero-metal e as mudanças no potencial de contato na interface, adaptado de Friedrich, J., 2018	59
Figura 26. Resistência de ligação adesiva de recobrimentos metálicos evaporados em vários substratos de polímeros, adaptado de Burkstrand, 1981.	59
Figura 27. Rol da termodinâmica e a conexão com a aderência real, adaptado de Friedrich, J., 2018.....	60
Figura 28. Falhas em laminados metal-polímero adaptado de Friedrich, J., 2018.	61
Figura 29. Modelo de camada limite fraca: 1) bolhas de ar, 2) e 3) impurezas da interface, 4) ao 7) reações entre os componentes e o médio, adaptado de Ghanem, A.; Lang, Y. 2017	61
Figura 30. MEV de 6FDA-6FpDA revestidas por imersão em suporte de alumina com diferentes concentrações de soluções: $C < C^*$ (a), $C \sim C^*$ (b) e $C > C^*$ (c, d). A imagem inserida em (a) corresponde a uma ampliação onde o suporte poroso é observado abaixo da camada de polímero. (Escorihuela. S., et al., 2018)	62
Figura 31. Viscosidade como função da concentração do polímero, adaptado de Escorihuela. S., et al., 2018.....	62
Figura 32. Concentração de sobreposição ou entrelazamento (C^*) para soluções poliméricas obtidas do $\log n_{sp}$ como função do $\log C_n$, adaptado de Escorihuela. S., et al., 2018.....	63
Figura 33. Sistema híbrido que mostra o revestimento nanometal sobre o substrato de polímero, adaptado de Day M. R., 2008	64
Figura 34. Interface e interfase de um laminado de metal-polímero, adaptado de Friedrich, J., 2018).....	65

Figura 35. Visão geral sobre as interações ao longo da interface, adaptado de Friedrich, J., 2018.....	65
Figura 36. Propostas de mecanismos de adesão, adaptado de Friedrich, J., 2018.	66
Figura 37. Dinâmica de superfície causada por diferentes ambientes. (Friedrich, J., 2018)	67
Figura 38. Modelo vetorial de gota sésil na superfície sólida de Young (SCHUSTER, J.M., et al., 2013).....	69
Figura 39. Valores de energia livre de superfície para vidro e PTFE, adaptado de Vicente, C.M.S et al, 2012	69
Figura 40. Problemas com área mínima de contato em caso de laminação de superfícies rugosas, adaptado de Friedrich, J., 2018	71
Figura 41. Diagrama de distribuição de espécies para a redução do CuCl_2	75
Figura 42. Diagrama de distribuição de espécies sem o agente redutor para o CuCl	76
Figura 43. Diagrama de distribuição de espécies para a redução do CuSO_4	76
Figura 44. Diagrama de distribuição de espécies sem o agente redutor para o CuSO_4	77
Figura 45. Energía livre vs temperatura dos precursores de cobre e do CuO	77
Figura 46. Passo a passo da síntese de CuO a partir de precursores de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	78
Figura 47 Processo de elaboração da membrana de poliimida PIR 003	80
Figura 48.Temperaturas de elaboração de membrana (a) a 227 °C e (b) a 286 °C	80
Figura 49. Defeitos por um esfriamento errado das membranas.....	81
Figura 50. Esquema de uma gota de líquido mostrando as quantidades na equação de Young. (Schuster, J. M., et al., 2013).....	84

Figura 51. Coseno do ângulo de contato em função do tempo com o glycerol, adaptado de Starostina, I. et al. 2014.....	85
Figura 52. Coseno do ângulo de contato em função do tempo com a água, adaptado de Starostina, I. et al. 2014.....	85
Figura 53. Esquema do Processo de redução por H ₂ na síntese de recobrimentos poliimida PIR-Cu.....	86
Figura 54. Fluxograma do processo da síntese do recobrimento poliimida - cobre	87
Figura 55. Testador de adesão Pull-Off para medir a adesão da poliimida com o cobre metálico	90
Figura 56. Dollys colados nos recobrimentos de poliimida-cobre (membranas funcionalizadas com Sn/Pd 0.1/0.2 g/l)	90
Figura 57. Imagens de estereoscópio de membrana de poliimida PIR 003 ao 2,5%	96
Figura 58. Imagens de estereoscópio de membrana de poliimida PIR 003 ao 12,5%	96
Figura 59. Imagens de estereoscópio de membrana de poliimida PIR 003 ao 7,5%	96
Figura 60. Análise do TGA do PIR 003	97
Figura 61. Espectro infravermelho da poliimida PIR 003.....	98
Figura 62. Espectro infravermelho da poliimida PIR 003 com solventes ao 10% (w/v)	99
Figura 63. Espectro infravermelho da poliimida PIR 003 com solventes ao 20% (w/v)	99
Figura 64. Espectro infravermelho da poliimida de Fita kapton.....	100
Figura 65. Gotas de água na superfície da poliimida PIR 003.....	101
Figura 66. Gotas de glycerol na superfície da poliimida PIR 003	101
Figura 67. Gotas de diiodometano na superfície da poliimida PIR 003	101
Figura 68. Coseno do ângulo de contato em função do tempo para a água	102

Figura 69. Coseno do ângulo de contato em função do tempo para o glycerol.....	102
Figura 70. Coseno do ângulo de contato em função do tempo para o diiodometano.....	102
Figura 71. Gotas de água na superfície da poliimida de fita kapton	103
Figura 72. Gotas de glycerol na superfície da poliimida de fita kapton.....	103
Figura 73. Gotas de diiodometano na superfície da poliimida de fita kapton	103
Figura 74. Coseno do ângulo de contato em função do tempo para a água	104
Figura 75. Coseno do ângulo de contato em função do tempo para o glycerol.....	104
Figura 76. Coseno do ângulo de contato em função do tempo para o diiodometano.....	104
Figura 77. Energia de superfície dos diferentes tratamentos funcionalizados quimicamente nas membranas da poliimida PIR 003	106
Figura 78. Energia de superfície dos diferentes tratamentos funcionalizados nas membranas da poliimida de fita kapton	107
Figura 79. Imagem do MEV Membrana de poliimida PIR 003 ao 2,5%, em escala x50	107
Figura 80. Imagem do MEV Membrana de poliimida PIR 003 ao 12,5%, em escala x50	108
Figura 81. Imagem do MEV Membrana de poliimida PIR 003 ao 7,5%, em escala x50	108
Figura 82. EDS da membrana ativada com Sn e Pd da poliimida PIR 003	108
Figura 83. Espectro da membrana ativada com Sn e Pd da poliimida PIR 003	109
Figura 84. Espectro de DRX do CuO utilizando o precursor de CuSO ₄	110
Figura 85. Espectro de DRX do CuO utilizando o precursor de CuCl.....	110

Figura 86. Fases presentes do óxido de cobre de cada precursor	111
Figura 87. MEV do CuO com o precursor de CuSO_4 x500	111
Figura 88. MEV do CuO com o precursor de CuSO_4 x3000	111
Figura 89. Espectro do MEV do CuO com o precursor de CuSO_4	112
Figura 90. MEV do CuO com o precursor de CuCl x300	112
Figura 91. MEV do CuO com o precursor de CuCl x3000	112
Figura 92. Espectro do MEV do CuO com o precursor de CuCl	113
Figura 93. Esquema de elaboração do recobrimento poliimida PIR 003-cobre (a) pesagem da amostra, (b) polpa de CuO colocado na membrana, (c) recobrimento finalizado, (d) presença da camada de cobre metálico ligada à membrana.....	113
Figura 94. Esquema do recobrimento poliimida (a) recobrimento finalizado, (b) deficiente adesão do cobre ligado à membrana.....	114
Figura 95. Recobrimentos de poliimida PIR 003-cobre (com o precursor de $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$)	114
Figura 96. Recobrimentos de poliimida PIR 003-cobre (com o precursor de $\text{CuCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$)	115
Figura 97. Recobrimentos de poliimida Fita kapton-cobre (com o precursor de $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$)	116
Figura 98. Recobrimentos de poliimida Fita kapton-cobre (com o precursor de $\text{CuCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$)	117
Figura 99. Comparação dos perfis de difração obtidos por DRX dos recobrimentos na poliimida PIR 003 com precursor do CuSO_4 , das diferentes funcionalidades. No alto, marcado com quadrados vermelhos estão as posições dos picos do Cu_2O , e círculos azuis as posições dos picos do cobre metálico.....	119
Figura 100. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de Sn/Pd (0.1/0.2 g/l), para a membrana PIR 003 com o precursor de CuSO_4	120

Figura 101. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de Sn/Ag (0.1/0.06 g/l), para a membrana PIR 003 com o precursor de CuSO_4	121
Figura 102. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de NaClO 50 ml/l, para a membrana PIR 003 com o precursor de CuSO_4	121
Figura 103. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de solvente 10%, para a membrana PIR 003 com o precursor de CuSO_4	122
Figura 104. Tratamentos de funcionalização para o recobrimento polímero-Cu na poliimida PIR 003, com o precursor de CuSO_4	123
Figura 105. Comparação dos perfis de difração obtidos por DRX dos recobrimentos na poliimida PIR 003 com precursor do CuCl , das diferentes funcionalidades. No alto, marcado com quadrados vermelhos estão as posições dos picos do Cu_2O , e círculos azuis as posições dos picos do cobre metálico	125
Figura 106. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de Sn/Pd (0.2/0.6 g/l), para a membrana PIR 003 com o precursor de CuCl	126
Figura 107. Tratamentos de funcionalização para o recobrimento polímero-Cu na poliimida PIR 003, com o precursor de CuCl	127
Figura 108. Comparação dos perfis de difração obtidos por DRX dos recobrimentos na Fita kapton com precursor do CuSO_4 , das diferentes funcionalidades. No alto, marcado com quadrados vermelhos estão as posições dos picos do Cu_2O , e círculos azuis as posições dos picos do cobre metálico	128
Figura 109. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de Sn/Ag (0.1/0.06 g/l), para a fita kapton com o precursor de CuSO_4	129

Figura 110. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de Sn/Ag (0.2/0.6 g/l), para a fita kapton com o precursor de CuSO_4	129
Figura 111. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de NaClO ao 300 ml/l, para a fita kapton com o precursor de CuSO_4	130
Figura 112. Tratamentos de funcionalização para o recobrimento polímero-Cu na fita kapton, com o precursor de CuSO_4	131
Figura 113. Comparação dos perfis de difração obtidos por DRX dos recobrimentos na Fita kapton com precursor do CuCl , das diferentes funcionalidades. No alto, marcado com quadrados vermelhos estão as posições dos picos do Cu_2O , e círculos azuis as posições dos picos do cobre metálico.....	132
Figura 114. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de Sn/Pd (0.1/0.2 g/l), para a fita kapton com o precursor de CuCl	133
Figura 115. Tratamentos de funcionalização para o recobrimento polímero-Cu na fita kapton, com o precursor de CuCl	134
Figura 116. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento) com amplitude de 50x	137
Figura 117. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento) com amplitude de 300x	137
Figura 118. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento) com amplitude de 3000x	137
Figura 119. Espectro MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento).....	137
Figura 120. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.1/0.2 g/l)) com amplitude de 50x	138
Figura 121. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.1/0.2 g/l)) com amplitude de 300x	138

Figura 122. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.1/0.2 g/l)) com amplitude de 3000x	139
Figura 123. Espectro MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.1/0.2 g/l))	139
Figura 124. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/AgNO ₃ (0.1/0.06 g/l)) com amplitude de 50x	140
Figura 125. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/AgNO ₃ (0.1/0.06 g/l)) com amplitude de 300x	140
Figura 126. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/AgNO ₃ (0.1/0.06 g/l)) com amplitude de 3000x	140
Figura 127. Espectro de MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/AgNO ₃ (0.1/0.06 g/l))	141
Figura 128. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (NaClO 50 ml/l) com amplitude de 50x	141
Figura 129. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (NaClO 50 ml/l) com amplitude de 300x	142
Figura 130. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (NaClO 50 ml/l) com amplitude de 3000x	142
Figura 131. Espectro do MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (NaClO 50 ml/l).....	142
Figura 132. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (solvente 10%) com amplitude de 50x	143
Figura 133. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (solvente 10%) com amplitude de 300x	143
Figura 134. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (solvente 10%) com amplitude de 3000x	143
Figura 135. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (solvente 10%).	144
Figura 136. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento) com amplitude de 50x	144

Figura 137. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento) com amplitude de 300x	145
Figura 138. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento) com amplitude de 3000x	145
Figura 139. Espectro do MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento)	145
Figura 140. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.2/0.6 g/l)) com amplitude de 50x	146
Figura 141. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.2/0.6 g/l)) com amplitude de 300x	146
Figura 142. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.2/0.6 g/l)) com amplitude de 3000x	146
Figura 143. Espectro do MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.2/0.6 g/l))	147
Figura 144. MEV do corte transversal do recobrimento poliimida PIR 003-Cu com o precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	148
Figura 145. MEV do corte transversal do recobrimento poliimida PIR 003-Cu com precursor de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	149
Figura 146. Teste Pull Off no sistema polímero híbrido inorgânico-orgânico/cobre de (azul), no sistema poliimida PIR 003/cobre (verde).....	150
Figura 147. Corpos de prova depois de realizar o teste Pull Off, o corpo de prova 1 (poliimida PIR 003-cobre sem tratamento), o corpo de prova 2 e 3 (poliimida PIR 003-cobre com tratamento de Sn/Pd (0.1/0.2 g/l))	151

Lista de Tabelas

Tabela 1. Propriedades de plásticos de engenharia, adaptado de Meyers, R. A., 2001.	33
Tabela 2. Métodos de preparação de nanomateriais, adaptado de RANGEL, W., M., 2014)	40
Tabela 3. Tamanho de cristalito típico das nanopartículas de alguns óxidos metálicos, adaptado de Rodríguez, J. A.; Fernández G., M., 2007	41
Tabela 4. Resultados do teste de Peel-Test em diferentes poliimidas adaptado de Lee, L. L. et al., 2003.....	47
Tabela 5. Resumo das teorias de adesão (Ghanem, A.; Lang, Y. 2017).....	57
Tabela 6 Fatores do Planejamento experimental da redução do CuO.	73
Tabela 7. Equações para determinar os coeficientes do modelo decodificado. (Ayres, H.; Torres, F.; Ponce, M., 2000).....	73
Tabela 8. Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de cobre	74
Tabela 9. Reagentes utilizados na funcionalização da poliimida PIR 003	78
Tabela 10. Testes desenvolvidos para a funcionalização das membranas tanto da poliimida PIR 003 como para a fita kapton	81
Tabela 11 Energía livre de superfície dos líquidos de teste e seus componentes ácido-base e dispersivos (adaptado a Starostina, I. et al. 2014)	83
Tabela 12. Planejamento experimental para a redução do cobre a partir do CuO91	
Tabela 13. Análise da variância da redução de cobre	91
Tabela 14. Cálculo do primeiro vértice	92
Tabela 15. Cálculo do primeiro centro de gravidade	94
Tabela 16. Cálculo do vértice 6	94
Tabela 17. Cálculo do segundo centro de gravidade.....	94
Tabela 1. Cálculo do segundo centro de gravidade.....	95
Tabela 2. Cálculo do vértice 10	95

Tabela 3. Medidas de ângulos de contato na poliimida PIR 003 para vários líquidos (em graus).....	105
Tabela 4. Medidas de ângulos de contato na poliimida fita kapton para vários líquidos (em graus).....	105
Tabela 5. Dados quantitativos do espectro do DRX para o tratamento do recobrimento polímero- cobre, na poliimida (PIR 003), com o precursor de CuSO_4	123
Tabela 6. Dados quantitativos do espectro do DRX para o tratamento do recobrimento polímero-cobre, na poliimida (PIR 003), com o precursor de CuCl	126
Tabela 7. Dados quantitativos do espectro do DRX para o tratamento do recobrimento polímero -cobre na fita kapton, com o precursor de CuSO_4	130
Tabela 8. Dados quantitativos do espectro do DRX para o tratamento do recobrimento polímero -cobre na fita kapton, com o precursor de CuCl	133
Tabela 9. Valores de grau de cristalinidade, tamanho de cristalito e espessura no recobrimento poliimida PIR 003-cobre com precursor de CuCl	135
Tabela 10. Valores de grau de cristalinidade e tamanho de cristalito poliimida fita kapton-cobre com precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	135
Tabela 11. Valores de grau de cristalinidade e tamanho de cristalito poliimida fita kapton-cobre com precursor de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	136
Tabela 12. Resumo dos parâmetros realizados para a energia de superfície e das medidas de caracterização desenvolvidas na Poliimida PIR 003 (com precursor de CuSO_4)	151
Tabela 13. Resumo dos parâmetros realizados para a energia de superfície e das medidas de caracterização desenvolvidas na Poliimida PIR 003 (com precursor de CuCl)	153
Tabela 14. Resumo dos parâmetros realizados para a energia de superfície e das medidas de caracterização desenvolvidas na Poliimida Fita Kapton (com precursor de CuSO_4).....	155

Tabela 15. Resumo dos parâmetros realizados para a energia de superfície e das medidas de caracterização desenvolvidas na Poliimida Fita Kapton (com precursor de CuCl)	156
Tabela 16 Soma dos quadrados dos efeitos para cada tratamento.....	165
Tabela 17 Pontos de percentagem de distribuição F: pontos superiores a 1% (Ayres, Torres e Ponce, 2000)	165
Tabela 18 Quadro resume para decodificar o modelo.....	166
Tabela 19. Cálculo do vértice 7	166
Tabela 20. Cálculo do tercer centro de gravidade	166
Tabela 21. Cálculo do vértice 8	166
Tabela 22. Cálculo do quarto centro de gravidade	167
Tabela 23. Cálculo do vértice 9	167
Tabela 24. Cálculo do quinto centro de gravidade.....	167
Tabela 25. Grupos funcionais das poliimidadas PIR 003 e Fita kapton.....	169

Nomenclatura

T = Temperatura

T_g = Temp. de transição vítrea

SFE = Energia de superfície

γ_l = Energia de superfície do líquido

γ_s = Energia de superfície do sólido

γ_d = Componente dispersivo

γ_p = Componente polar

γ_{sl} = Energia sólida/líquida interfacial

θ = Ângulo de contato

$D(hkl)$ = Equação de Sherrer para cristalinidade

W_a = Trabalho dinâmico de adesão

GM = Metodo da Média Geométrica

a_0 = Termo independente

a_j = termo linear

$z_j(cg)$ = Centro de gravidade

$z_j(r)$ = Ponto refletido

$SSMR$ = Soma de quadrados residual

F_0 = Análise de variância

$F(\alpha, gl, gle)$ = distribuição F de Fisher

1 Introdução

O desenvolvimento e aplicação de compósitos constituídos por matrizes poliméricas e recobrimentos metálicos podem apresentar larga aplicação quando se trata da redução de peso, como por exemplo em área médica (implantes médicos), área aeronáutica (recobrimentos) (Day M. R., 2008). A aplicação da poliimida, inclusive na forma de recobrimentos finos, foi recentemente utilizada como membranas de separação de gases (permeabilidade seletiva) ao incorporar alta estabilidade térmica e adequada propriedade mecânica. (Ismail. A. F. et al., 2015).

Nas poliimidas a temperatura de transição vítrea (T_g) é de 300 °C aproximadamente e a temperatura de decomposição térmica (400 °C), apresentando valores bem mais elevados quando comparados com aqueles de polímeros típicos. (Abadie M. J, 2007). Permitindo ser utilizada a poliimida como substrato para a produção de revestimentos metálicos via redução *em situ* até uma temperatura por embaixo dos 300°C. Enquanto o polímero permite a redução do peso, a fase metálica permite a incorporação de propriedades diferenciadas, tais como a resistência mecânica, que está diretamente correlacionada com o tamanho de grão. (Rodríguez, J. H. T., 2009).

Todos os processos de metalização precisam de um pré-tratamento de substratos de polímero para permitir um depósito de metal. As interações entre o recobrimento metálico e a superfície do polímero são estabelecidos e determinados em camadas de átomos adjacentes ao longo da interface. Metais nobres em polímeros têm uma forte tendência de agregação devido à alta energia coesiva e sua interação metal-polímero é relativamente fraca. (Friedrich, J., 2018).

Neste sentido, grãos nanocristalinos permitem alcançar expressivos ganhos de resistência. Os metais vão configurar propriedades superficiais diferenciadas em relação ao polímero utilizado, dentre elas, particularmente quando na dimensão nano, podem ser citada a utilização como absorventes para gases (ex. CO), o cobre se inclui entre eles (Nicolais L., Carotenuto G., 2005).

Existem outros métodos de sintetizar os recobrimentos como a deposição por vapor químico, tecnologia ion track e sputtering, mas o presente trabalho vai desenvolvê-lo, por redução

via H_2 , método via úmida, a síntese de recobrimentos de cobre em recobrimentos de dois tipos de poliimidas disponíveis comercialmente: *PIR 003* (providenciado pela empresa Wjif Chemicals Co., Ltd. China) e *fita kapton* (marca YAHEA e modelo YH-PA, China). E mediante a funcionalização química, (com diferentes reagentes químicos) ativar alguns grupos funcionais (grupos aminos primarios) das poliimidas, que permitam a adesão do metal. (SPANGE, S., et al., 2006)

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Síntetizar recobrimentos de cobre em matrizes de poliimida de *fita kapton* e *PIR 003*, via redução com H_2 com os precursores de $CuSO_4$ e $CuCl_2$ a $200^\circ C$.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar os parâmetros de concentração de polímero para o recobrimento, ao 2,5%, 7.5% e 12.5%, da poliimida PIR 003, dissolvida em dimetilformamida (C_3H_7NO).
- Determinar o modelo matemático do planejamento experimental em função das variáveis de temperatura, fluxo, tempo, que estão involucradas na redução do cobre por H_2 .
- Caracterizar as membranas e a poliimida PIR 003 com as medidas de FTIR para avaliar seus grupos funcionais e TGA para avaliar a temperatura de degradação da poliimida.
- Estudar o efeito da funcionalização química das poliimidas, utilizando agentes químicos como o cloreto de paládio ($PdCl_2$), nitrato de prata ($AgNO_3$), hipoclorito de sodio ($NaClO$), e solventes (xileno e tolueno) para ativar os grupos aminos primarios.
- Determinar a energia de superfície com as medidas do ângulo de contato, nas poliimidas funcionalizadas para avaliar o efeito da adesão no recobrimento metálico produzido.
- Avaliar a correlação do tamanho de cristalito por espectros de difração de raios X respeito à espessura do recobrimento por medidas MEV.
- Caracterizar os recobrimentos mediante medidas de MEV-EDS e DRX.
- Avaliar a influência das funcionalizações nas membranas com a adesão no cobre, medindo a força de adesão pelo teste Pull Off (testes de aderência).

3

Revisão Bibliográfica

3.1. Polímeros

São macromoléculas muito grandes. A cadeia molecular tem uma espinha dorsal de carbono, e são os grupos laterais fora da espinha dorsal que dá características individuais de cada um. A palavra polímero é derivado das palavras gregas que significam “muitas partes” que enfatiza a união de muitas pequenas unidades químicas conhecidas como monômeros “partes individuais”. Os polímeros podem ser de origem biológica (por exemplo, proteínas, celulose, ADN e RNA) ou origem sintética (por exemplo, polietileno, poliestireno, nylon, e polyesters).

Se os grupos laterais da cadeia molecular são simples, a estrutura é ordenada e é dito que é semicristalino. E quando os polímeros têm uma estrutura molecular aleatória contêm regiões tanto amorfas como cristalinas em sua estrutura, chamados polímeros semicristalinos geralmente conhecidos como *termoplásticos*. Os quais são capazes de ser suavizados pelo calor e logo tornando-se sólido quando o calor é removido. Dentro da linha dos termoplásticos se encontram as poliimidas. (Critchley. J .P. 2001)

3.1.1 Propriedades térmicas de plásticos

O desempenho de alta temperatura dos plásticos é geralmente quantificado pelo teste de deflexão de temperatura, densidade, força específica. (Tabela 1).

Essas propriedades dependem de fatores como temperatura e variações estruturais provocadas pelas condições de processamento. (Critchley. J .P. 2001). Nos polímeros, a temperatura de fusão é uma transição na qual a fase cristalina perde sua estrutura repetitiva, a temperatura de transição vítrea (T_g) é o ganho de mobilidade da fase desordenada. Mudanças bruscas em outras propriedades físicas acompanham essa transição vítrea, como, por exemplo, a rigidez, a capacidade calorífica e o coeficiente de expansão térmica. As temperaturas de fusão e de transição vítrea definem, respectivamente, os limites de temperatura superior e inferior para numerosas aplicações, especialmente no caso de polímeros semicristalinos. (Lima, C. R. C., et al., 2012).

Tabela 26. Propriedades de plásticos de engenharia, adaptado de Meyers, R. A., 2001.

Material	Densidade (kg/m³)	Força Específica (kN m/kg)	Temperatura de deflexão (°C)
Poliacetal	1410	46.1	110
Poliacetal 30°/°g	1610	62.1	163
Poliamida (66)	1140	74.6	77
Poliamida 66/30°/°g	1300	146.2	249
Poliamida-imida	1380	45.7	260
Policarbonato	1240	48.4	129
Policarbonato/30°/°g	1420	88	149
Polissulfona	1240	62.9	171
Polissulfona/30°/°g	1450	82.8	185
Poliimida	1400	71.4	315
Poliimida/30°/°g	1850	97.3	315
Poliéster (PET)	1360	40.4	38
PEEK	1320	75.8	182
PEEK /30°/°g	1490	151	310
PEEK /30°/°C	1420	169	315
Cristal líquido	1600	87,5	346

3.1.2. Termodinâmica da solução polimérica

Como consequência do seu tamanho macromolecular, os polímeros em solução apresentam grandes desvios do comportamento ideal, descrita pela lei de Raoult, que afirma que a pressão de vapor parcial de um componente em solução é proporcional à concentração dessa espécie. Os polímeros têm entropias muito pequenas de mistura, por seus grandes desvios do comportamento ideal. Considerando que uma pequena molécula pode ser distribuída entre moléculas de solvente de diferentes maneiras, há menos probabilidade em que um polímero pode ser arranjado.

DeGennes desenvolveu conceitos de escala para descrever a região de concentração c^* (onde cadeias poliméricas em solução começar a se sobrepor), entre o diluído ($c < c^*$) e regimes semidiluído ($c > c^*$) (Figura 1). (Critchley. J .P. 2001)

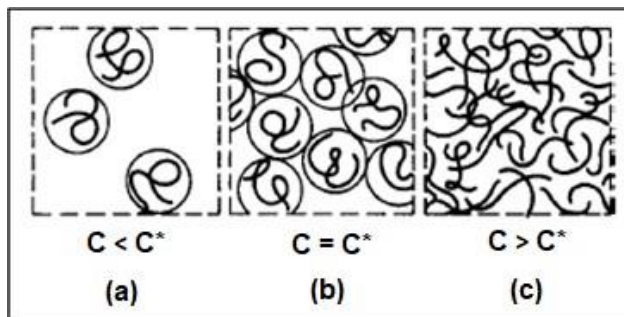


Figura 1.(a) As cadeias poliméricas estão diluídas em um bom solvente, abaixo do concentração de sobreposição. (b) Região de transição c^* onde as cadeias poliméricas começam a se sobrepor. (c) região semidiluída onde as cadeias poliméricas se sobrepõem, adaptado de Critchley. J .P. 2001.

3.1.3 Desenhos moleculares para membranas

Existem diferentes arquiteturas de macromoléculas de polímero, como é mostrado na Figura 2.

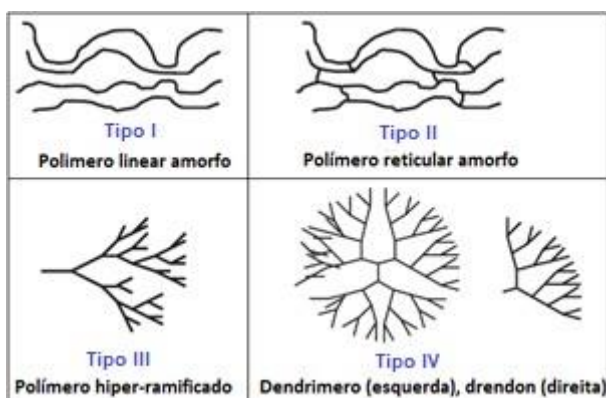


Figura 2. Morfologia de polímeros adaptado de Yampolskii, Y.; Freeman, B., 2010

Tipo I

Representa os polímeros lineares comuns, tais como polissulfona, policarbonato ou poliestireno. Em geral, eles têm boa solubilidade em vários solventes orgânicos. Mas suas propriedades de permeação de gás na presença de vapores orgânicos são afetados por fenômenos de plastificação.

Tipo II

São polímeros reticulados aleatoriamente, a solubilidade em solventes orgânicos diminui com o aumento do grau de densidade de reticulação. Apresenta um declínio na permeabilidade ao gás enquanto que a seletividade pode aumentar.

Tipo III

São polímeros hiper-ramificados que têm numerosas unidades de ramificação. Eles têm baixa viscosidade, boa solubilidade e podem ser quimicamente modificados em seus grupos funcionais terminais. Apresentam alto potencial para serem bons materiais de separação de gases porque seus espaços de tamanho molecular entre polímeros ramificados podem ser controlados.

Tipo IV

Os dendrímeros e dendrons têm uma árvore perfeita e ordenada de estruturas ramificadas. Os dendrons são polímeros ordenados hiper-ramificados e os dendrímeros são montados de dendrons. Os quais podem ter potencial como membranas de separação de gás, mas apresentam propriedades fracas na formação de recobrimentos. Uma dependência contra a plastificação de polímeros é a abordagem de ligações cruzadas, na qual essa reticulação de polímero influi na permeabilidade a gás.

Porém, se o número de extremidades da cadeia polimérica fosse minimizado em uma membrana, a plastificação seria evitada e as estruturas hiper-ramificadas podem criar cadeias poliméricas rígidas. Assim, podemos afirmar que o uso das poliimidas hiper-ramificadas pode aumentar a resistência para a plastificação de membranas poliméricas. (Yampolskii, Y.; Freeman, B., 2010).

3.1.4 Poliimidas

As poliimidas (PIs) são uma classe de plásticos de engenharia que possuem muitas características como: alta resistência térmica e química, boa resistência à tração e módulo, baixa constante dielétrica e facilidade de processamento em películas ou revestimentos. Como resultado, as PIs têm sido extensivamente utilizadas nos últimos anos, em especial na microeletrônica, como isoladores, adesivos de alta temperatura e fotorresistência, tanto em embalagens como em fabricação de circuito. (Charbonnier. M. Y., et al, 2003).

Poliimidas, são geralmente obtidas de compostos carboxílicos bifuncionais dianidridos ácidos e diaminas primárias por reações de policondensação, são rígidas, têm alto ponto de fusão e alto Tg. Existe uma ampla gama de poliimidas com boas propriedades de separação de gás baseada na variação tanto da diamina quanto do dianidrido. Algumas poliimidas, particularmente as que incorporam o grupo 6FDA (2,2-bis (3,4-dicarboxifenil) dianidrido hexafluoropropano), possuem altas seletividades e altas permeabilidades. (Ismail., A. F., et al., 2015)

As poliimidas aromáticas “termoplásticas” são projetadas para superar os problemas de processamento dos sistemas termofixos, em reduzir sua cristalinidade e aumentar a solubilidade (em solventes polares), mas não a fusibilidade (valores de Tg < 400 ° C), sem afetar as excelentes características de estabilidade térmica / termooxidativa da imida aromática. (Meyers, R. A., 2001).

A Fig. 3, fornece informação qualitativa sobre o comportamento global do um polímero em função da temperatura.

Classe 1. Degradação completa em dois ou mais passos ao longo de um período mais extenso da faixa de temperatura, por exemplo, poli (cloreto de vinil).

Classe 2. Degradação completa em um passo em uma gama de temperatura estreita, por exemplo, polietileno.

Classe 3. Degradação incompleta em uma faixa de temperatura muito extensa, por exemplo, poliimida. (Critchley. J .P. et al. 1986).

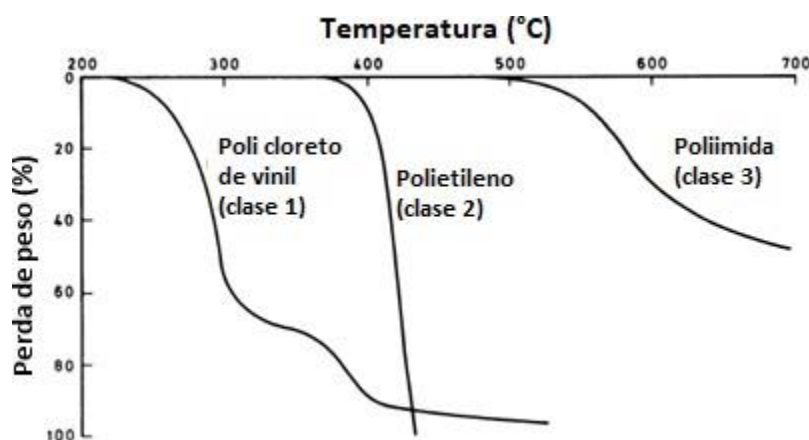


Figura 3. Diferentes curvas termogravimétricas, adaptado de Critchley. J .P. et al. 1986.

3.1.4.1 PIR 003

Foi providenciado pela empresa Wjf Chemicals Co., Ltd. China, a poliimida PIR 003 é uma resina polimerizada sintética, com composto de bismaleimida, tem excelente estabilidade térmica, resistência mecânica e dielétrica, radiação e resistência química, etc., amplamente utilizada na indústria automotiva e aeroespacial para aplicações industriais. (Figura 4).

É um pó amarelo fino, com densidade de 1.3g/cm^3 , decomposição térmica: $430\text{ }^\circ\text{C}$, solúvel em dimetilformamida.

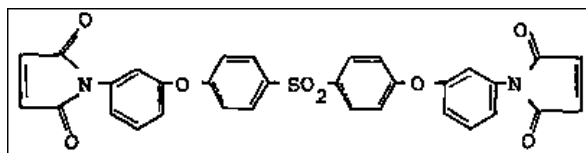


Figura 4. Estrutura química do PIR 003

A outra poliimida utilizada na pesquisa é a fita Kapton (Figura 5), feita principalmente de materiais duráveis de poliimida e silicone, o nome químico para Kapton é K y HN é poli (4,4'-oxidifenileno-piromellitimida), tem resistência de alta temperatura (até $400\text{ }^\circ\text{C}$), isolamento alta, não é condutor, antiestático, tem resistência ácido e alcaloide, baixa eletrólise, resistência de crocking, da marca YAHEA e modelo YH-PA, de procedência China.

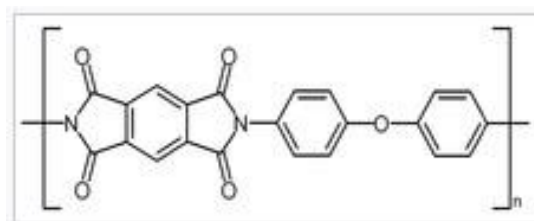


Figura 5. Estrutura química da fita kapton (poli-oxidifenileno-piromellitimida)

3.2 Nanopartículas

As nanopartículas funcionais são de considerável interesse para várias aplicações industriais e tecnológicas devido às suas pequenas dimensões e propriedades funcionais que eles oferecem e que não estão disponíveis em partículas com maiores dimensões. A Comissão Europeia (CE) define um nanomaterial como: “Um material natural, incidental ou manufaturado contendo partículas, num estado não ligado ou como um aglomerado e em que o 50% das partículas na distribuição do tamanho do número, está no tamanho da faixa de 1-100 nm,” (Figura 6). A diminuição do tamanho faz com que aumente a área superficial

das partículas tornando-as muito mais reativas, a área superficial é importante porque muitas reações químicas envolvendo sólidos acontecem na superfície, onde as ligações químicas são incompletas, aumentando a energia superficial e em consequência, da reatividade das partículas.

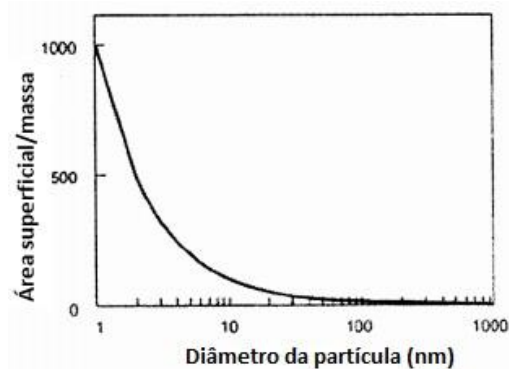


Figura 6. Esquema da mesma massa de partículas, mas com diâmetro diferente, adaptado de Rodríguez, J. H. T., 2009

As nanopartículas podem ser fabricadas a partir de vários materiais incluindo metais, cerâmicas / vidro, polímeros e semicondutores. Podem ser produzidas em várias formas, como esfera, cubo, haste, nanoplaca e outras. As propriedades das nanopartículas estão intimamente ligadas às suas funcionalidades de tamanho, forma e superfície. E as nanopartículas de metal podem ser categorizadas em metais, óxidos metálicos e outras nanopartículas contendo metais, como se observa na Figura 7. (Monfared. J. S. Z., et al., 2019).

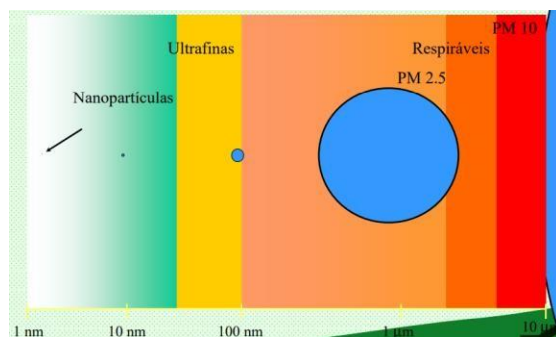


Figura 7. Escala das partículas

(Fonte:file:///C:/Documents%20and%20Settings/arline/Configura%E7%F5es%20locais/Temporary%20Internet%20Files/Content.IE5/OP2R4HIJ/363,52,Slide 52)

3.2.1 Precursor do recobrimento: Óxido de cobre (CuO)

Os óxidos metálicos são os materiais mais comuns e mais diversos em relação às suas propriedades estruturais, físicas e químicas. Quando comparados com outros materiais, os óxidos metálicos possuem uma estrutura cristalina e eletrônica mais complexa, originada por uma grande variedade de estados de oxidação, número de coordenação, etc. O cobre é classificado como elemento de transição com estados de oxidação típicos de +1 e +2, formando dois óxidos binários, óxido de cobre (I) (Cu_2O) e óxido de cobre (II) (CuO). O óxido de cobre II, ocorre na natureza como o mineral tenorita. Sua estrutura apresenta átomos de cobre (II) rodeados por quatro átomos de oxigênio com geometria quadrado planar. (Figura 8) (Rodríguez, J.A; Fernández G., M., 2007)

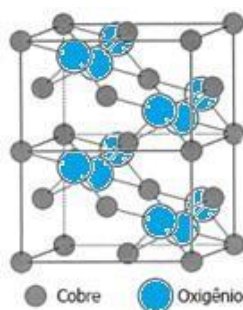


Figura 8 Estrutura do óxido de cobre II. Adaptado de Rangel, W., M., 2014

Na via química, o precursor é preparado em uma solução ou suspensão, a qual é posteriormente convertida em nanopartículas sólidas por uma reação química. O processo de cristalização ocorre em duas fases: a nucleação e o crescimento da partícula. (Rangel, W. M., 2014).

A) Na nucleação:

Os solutos formam um agregado desordenado que passa por um processo de organização formando uma estrutura ordenada capaz de crescer e formar partículas maiores. Em soluções supersaturadas o processo de nucleação é mais rápido do que o crescimento das partículas.

B) O crescimento das partículas:

Necessita que os agregados superem um determinado raio crítico, r_c , acima deste raio crítico os aglomerados não se dissociam e podem aumentar seu tamanho.

Um dos fatores para promover o tamanho das partículas pode-se utilizar as seguintes técnicas: (i) elevação da temperatura para aumentar a solubilidade; (ii) adição lenta do agente precipitante, com agitação intensa da mistura; (iii) utilizar concentrações baixas de analito e agente precipitante.

O crescimento do cristal após sua formação é realizado por um mecanismo de difusão, onde o gradiente de concentração e a temperatura de reação são muito importantes para determinar a velocidade de crescimento dos cristais. (Rangel, W. M., 2014)

3.2.1.1 Métodos de obtenção do CuO

Para a preparação de nanomateriais, são utilizados diversos métodos, classificados em dois grupos: "bottom-up" e "top-down". Metodologias "top-down", convertem materiais cristalinos em materiais de dimensões nanométricas, já nos métodos "bottom-up" os nanomateriais são sintetizados a partir de átomos ou moléculas formando nanopartículas, nanoestruturas e nanocristais. Os métodos "top-down" são aplicados essencialmente na pesquisa de processos de miniaturização para fabricação de microprocessadores, e a metodologia "bottom-up" permite a obtenção de materiais com propriedades ópticas, magnéticas, mecânicas, e químicas bem definidas. A Tabela 2, apresenta alguns métodos utilizados nas duas abordagens para preparação de nanomateriais. (Rangel, W. M., 2014).

Tabela 27. Métodos de preparação de nanomateriais, adaptado de RANGEL, W., M., 2014)

Top-down	
Recobrimentos finos nanoestruturados	Utiliza a técnica de sputtering (pulverização catódica).
Moagem mecânica	Utiliza moinhos para redução do tamanho de partículas até a escala nanométrica.
Bottom-up	
Coprecipitação	Materiais são dissolvidos em um solvente e precipitados pela adição de outro composto químico.
Método hidrotérmico	Temperatura e pressão são utilizadas para a formação de partículas por hidrólise/oxidação ou neutralização de hidróxidos.
Micelas	A formação de micelas em emulsões é utilizada para controlar o tamanho de nanopartículas.
Termólise, sonólise e fotólise	Decomposição de compostos organometálicos por ultrassom, calor ou pela luz.

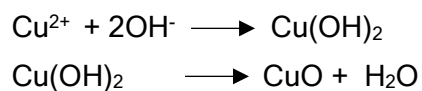
Método sol-gel	Envolve a hidrólise e condensação de um alcóxido. Com a posterior secagem do gel.
Utilização de Polióis	Etileno ou propilenoglicol é utilizado como solvente para a formação de nanopartículas metálicas.

3.2.2 Síntese de nanopartículas de CuO por coprecipitação:

Existem vários métodos para desenvolver nanopartículas com os mais diversos formatos, como por exemplo, os métodos: sol-gel, coprecipitação, reações no estado sólido, preparação por ultrassom (*sonochemical*), preparação por microondas e decomposição térmica.

O método por coprecipitação pode ser realizado utilizando como precursores: acetato de cobre, cloreto de cobre, nitrato de cobre ou sulfato de cobre. Os precursores são diluídos em um recipiente ou reator e a seguir, uma solução de base ou sal é gotejada, aumentando a quantidade de íons OH⁻ na solução.

No mecanismo de síntese de óxidos metálicos divalentes, é proposto que os íons metálicos são inicialmente hidrolisados formando rapidamente hidróxidos do tipo M(OH)₂. Mas, para íons do tipo Cu²⁺, o composto azul Cu(OH)₂ formado (com o íon de cobre em uma estrutura de coordenação quadrado planar) possui uma estrutura instável e se transforma rapidamente em CuO de cor preta, após um aquecimento moderado ou em pH elevado. (Rangel, W. M., 2014)



Rodríguez, J. A.; Fernández G., M., 2007, afirmam que os óxidos nanocristalinos têm tamanhos de cristalito consideravelmente pequenos, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 28. Tamanho de cristalito típico das nanopartículas de alguns óxidos metálicos, adaptado de Rodríguez, J. A.; Fernández G., M., 2007.

Óxido	Tamanho de Cristalito (nm)
MgO	4
CaO	7
CuO	7 – 9
NiO	3 - 5

3.4 Recobrimentos

Danziger, M., Voitus, W., 2003, estudaram os laminados de cobre-poliimida com estabilidade melhorada sob mudanças de tensões térmicas e tensões mecânicas. A metalização desta poliimida, por deposição química e eletrodeposição de cobre leva a um laminado de cobre-poliimida com melhor força de casca.

Nos recobrimentos utilizando poli (vinilformamida) e poli (vinilamina) (PVFA-co-PVAm), mostraram ser promotores de boa adesão nas interações metal/polímero. O caráter polieletrólítico dos copolímeros permite aplicá-los a partir de soluções aquosas. Os grupos amino primários exibem os copolímeros como altamente reativos às superfícies metálicas. Os copolímeros de PVFA-co-PVAm oferecem uma grande variedade de grupos funcionais que podem estar envolvidos em interações metal/polímero, essas correlações entre a composição do copolímero e a quantidade adsorvida permitem obter sistemas promotores de adesão.

Dependendo do valor do pH, os grupos amino podem estar presentes como grupo $-NH^{3+}$ ou $-NH_2$ e funcionalizados no polímero PVFA-co-PVAm, reagindo com epóxidos, acidânidridos, aldeídos e outros agentes. A coexistência de grupos amino e formamida ao longo do esqueleto do polímero pode formar grupos amidina (Figura 9), as quais apresentam um grau de hidrólise da ordem de 20 a 80%. (Spange, S., et al., 2006)

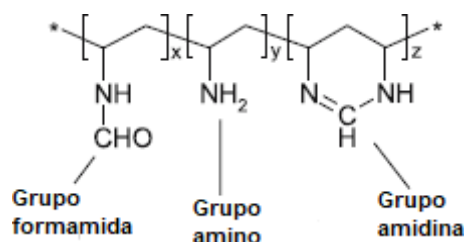


Figura 9. Grupos funcionais em um polímero Lupamine® com baixo número de grupos formamida hidrolisados. (Spange, S., et al., 2006)

3.4. Processos de elaboração de recobrimentos metal-polímero

Dentro dos processos para depositar recobrimentos finos de metal nos polímeros tem-se processos de sputtering ou pulverização, deposição de vapor químico (CVD); deposição física de vapor (PVD), incluindo térmica, arco, laser e elétron evaporação do feixe; deposição química de vapor aumentada por plasma (PECVD); deposição de camada

atômica (ALD); epitaxia por feixe molecular (MBE); ionização; deposição assistida por feixe de íons (IBAD); e feixe ionizado (ICB).

Também tem-se processos sol-gel (mais frequentemente utilizados para a deposição de titânio e óxido de silício), polimerização ultra-sônica de silicatos orgânicos, decomposição metal-orgânico (MOD), galvanização (redução de cátions metálicos por corrente em um banho galvânico), e por via úmida que é deposição química de metais sem eletrólitos (sem revestimento de cobre, níquel, etc., por formaldeído ou hipofosfito).

Gryaznov et al., 1993, depositaram finos filmes de ligas binários e ternários de Pd, Mn, Co, Ru, Sn e Pb em membranas poliméricas assimétricas, em folhas de aço porosas inoxidável e suportes de óxido pela técnica de sputtering.

O método de spray pirólise também é usado para a preparação de membranas metálicas. Este método envolve a pulverização de uma solução de sais metálicos em um fluxo de gás aquecido onde é pirolisado. Este método foi aplicado com sucesso para a produção de metais finos ou partículas de óxido de metal. (Ismail, A. F., et al., 2015).

Para estabelecer ligações preferencialmente covalentes através da interface com altas forças de ligação, algumas pré-condições devem ser cumpridas (Figura 10): (Friedrich, J., 2018).

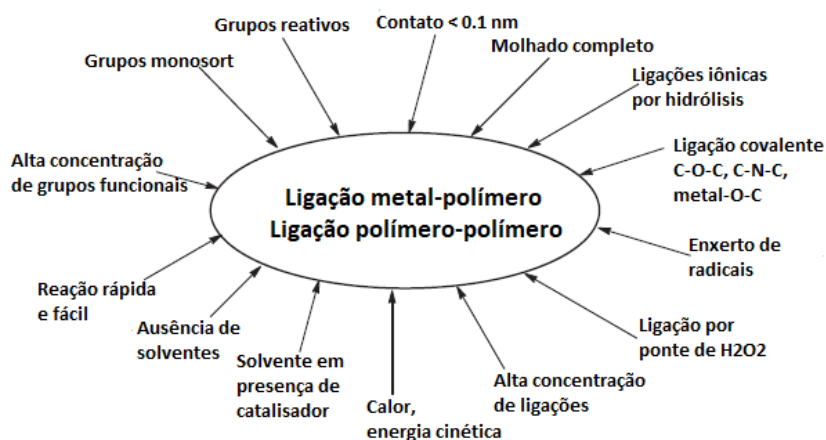


Figura 10. Condições para a formação de ligações covalentes entre os substratos de polímero e revestimentos poliméricos ou depósitos metálicos, adaptado de Friedrich, J., 2018.

O contato próximo do polímero e do revestimento requer umidade total como pré-condição, mas não é suficiente para realizar a formação de ligações covalentes. A ligação covalente específica, precisa de grupos funcionais reativos em ambos os lados da interface. Esses grupos devem ser de um tipo em cada lado da interface. A ativação térmica, potencial,

energia cinética, atrito, podem favorecer a formação de ligações covalentes, sendo estas ligações as preferidas nos polímeros, porque as ligações iônicas são instáveis à hidrólise. As ligações covalentes são mais permanentes. Os polímeros sem grupos funcionais, apresentam ausência de adesão por ligação química.

Todos os processos de metalização precisam de um pré-tratamento de substratos de polímero para permitir um depósito de metal. As interações entre o recobrimento metálico e a superfície do polímero são estabelecidos e determinados em camadas de átomos adjacentes ao longo da interface. Metais nobres em polímeros têm uma forte tendência de agregação devido à alta energia coesiva e sua interação metal-polímero é relativamente fraca. Várias medições de difusão de Cu em vários polímeros, tem tido uma forte difusão de metal nos polímeros a níveis elevados de temperaturas. Traços de prata podem ser detectados mesmo a uma profundidade de 400nm. O Cu e Ag foram encontrados para se difundir em poliimidas (PI) a temperaturas elevadas também. Para metais mais reativos, como Mo ou Cr, a difusão não pode ser detectada. (Friedrich, J., 2018).

3.4.1 Deposição de vapor químico

Deposição de vapor químico (CVD) é um processo químico usado para produzir recobrimentos de alta pureza, é usada para depositar camadas finas de óxido em substratos porosos. Nesse processo, os recobrimentos desejados podem ser preparados a altas temperaturas, evitando a secagem e calcinações necessárias na formação de recobrimento que ocorrem por outros métodos (precipitação por evaporação de solvente). A remoção de solvente ou condensação de produtos que acompanham a secagem e calcinações freqüentemente causam encolhimento e formação de rachaduras. Istoss recobrimentos, são geralmente mais densas e mais uniformes do que as produzidas pela técnica de fase líquida. O componente orgânico de metal é vaporizado como gás transportador, de um lado da membrana (substrato poroso), e os outros reagentes entram do outro lado da membrana, estas se difundem dentro dos poros e reage lá. O produto é depositado nos poros. (Ismail., A. F., et al., 2015).

3.4.2 Tecnologia ION-TRACK

A modificação da superfície pela tecnologia ion-track compreende duas etapas. Primeiro, a irradiação da folha de poliimida com íons de alta energia para produzir sendas

de íons latentes e segundo, a gravação da superfície irradiada para obter a morfologia de superfície necessária (o chamado “superfície-profundidade de alívio”).

A Figura 11, mostra o esquema da unidade de irradiação. São íons ionizados, continuamente movidos através do feixe de íons usando um equipamento de bobina-a-bobina. O ângulo de incidência pode variar desde a incidência normal até cerca de 60°. Utilizando gases nobres como argônio, criptônio e xenônio são preferencialmente usados. Está “técnica de bombardeamento iônico” tem sido utilizada há várias décadas para a fabricação das chamadas “membranas ion-track”. (Danziger, M., Voitus, W.,2003).

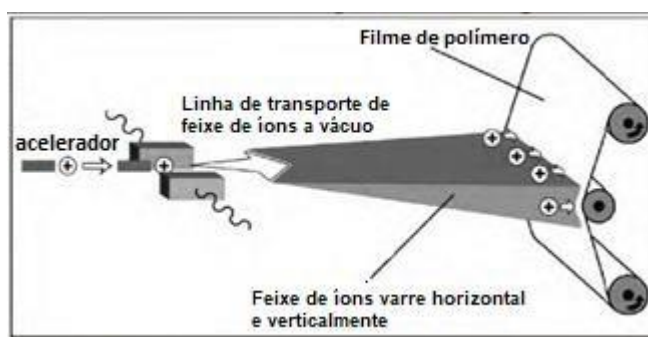


Figura 11. Esquema de radiação adaptado de Danziger, M., Voitus, W.,2003

Logo o recobrimento polimérico é submetido a um processo de ataque químico, que é mostrado na Figura 12, este efeito é usado para produzir microfuros de formato diferente em superposição de diferentes “alívios de profundidade de superfície”.

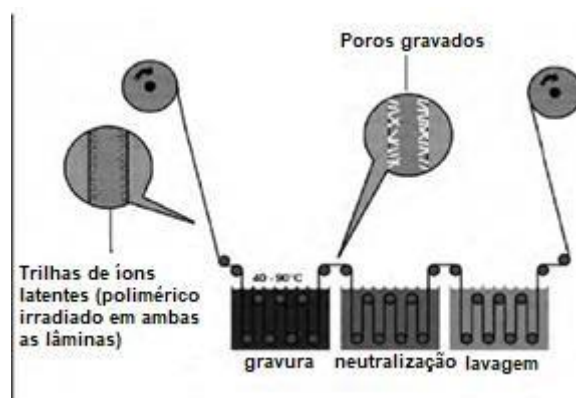


Figura 12. Esquema de gravação adaptado de Danziger, M., Voitus, W.,2003

Os microfuros afetam apenas uma fina camada superficial de cerca de 6 μm de espessura devido a a profundidade de penetração limitada dos íons. E por um processo de galvanoplastia se preenchem os poros uniformemente com cobre e se depositam

uniformemente até uma espessura desejada. Gerando uma alta resistência ao descascamento do revestimento de cobre, excelente estabilidade do laminado de cobre-poliimida a esforços térmicos e mecânicos. Como se mostra na Figura 13 (Danziger, M., Voitus, W.,2003).

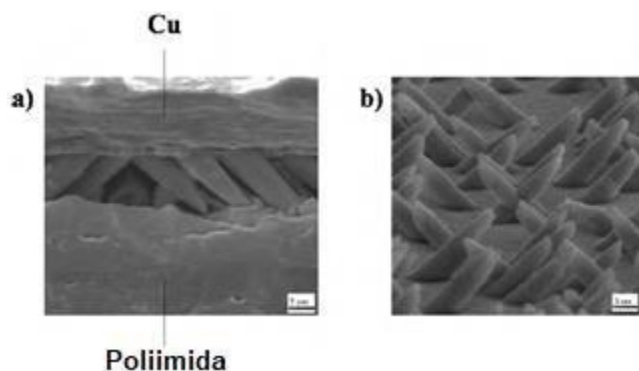


Figura 13. Micrografia SEM de laminado de cobre-poliimida e perfil de superfície de cobre. (a) Poliimida de cobre laminado, parcialmente separado após a aplicação de uma força de remoção muito alta (b) Perfil de superfície de cobre após a remoção completa do substrato de poliimida adaptado de Danziger, M., Voitus, W.,2003.

3.4.3 Método úmido com etilenodiamina (EDA) e hidrazina:

Neste estudo, no processo via úmida utilizaram etilenodiamina (EDA) e hidrazina como base, em poliimidas de BPDA-PDA, poli (bifenildianidrido-p-fenilenodiamina)] e 6FDAODA [4,4 '- (hexafluoroisopropilideno) anidrido diftalico -4,4'-oxidianilina], para logo depositar uma camada de cobre sobre a superfície modificada por meio de um revestimento químico. E se obteve um grande aumento de adesão quando o cobre foi aplicado nas superfícies modificadas das folhas de poliimida comparadas com as amostras não tratadas. A abertura do anel de imida em uma solução alcalina, mostraram que aparentemente é melhor em contraste com o processo seco, a modificação da superfície teve como objetivo alterar as funcionalidades da superfície. As folhas de poliimida foram modificadas por imersão em solução de $\text{SnCl}_2\text{-HCl}$ por 10 min. e logo imersa em solução de PdCl_2 por mais 10 min. E logo se iniciou a deposição química do cobre, por 4 min. e se obteve uma camada de cobre com espessura de cerca de $0,3\ \mu\text{m}$. Se avaliou com o teste de fita adesiva a adesão dos recobrimentos preparados por galvanização sem eletrodo em superfícies de poliimida com Cu. Na Tabela 4, mostra os resultados do teste de remoção de fita em alguns amostras com espessura semelhante da camada de Cu ($\sim 0,3\ \mu\text{m}$), em que os dados no número de colunas de vezes que o Peel-Test representa o número de vezes na operação

de descasque antes de que o cobre fossem retirados. E mostraram que a camada de cobre com superfície áspera consegue uma força de adesão muito melhor, através de ancoragem mecânica, a ligação química entre o cobre e os grupos funcionais orgânicos na superfície do substrato da poliimida também teve um papel fundamental. Neste estudo, concluíram que tanto a hidrazina como a etilenodiamina são capazes de abrir o anel de imida de cinco membros das poliimidas. (Lee, L. L. et al., 2003).

Tabela 29. Resultados do teste de Peel-Test em diferentes poliimidas adaptado de Lee, L. L. et al., 2003.

Amostras	Superfície áspera do substrato (Ra)(nm)	Número de vezes de peel-test para delaminação da camada de cobre
BPDA-PDA (sin modificar)	1.9	1
30eda80-30	2.5	120
55eda50-30	2.3	110
55eda80-30	4.7	60
99.5eda50-30	3.8	100
55haz50-30	5.9	120
6FDA-ODA (sin modificar)	0.9	3
99.5eda50-30	1.0	70
55haz50-30	3.8	170
80eda50-30	2.3	130

3.4.4 Aspersão térmica:

Permite a aplicação de polímeros sobre diversos materiais de substrato, em diversas espessuras, para várias condições ambientais. Esta tecnologia de revestimentos é caracterizada por alta adesão, compatibilidade para uso com diversos tipos de materiais de substrato e baixa porosidade. As diferentes variações das técnicas de aspersão térmica permite escolher sua temperatura e espessura, conhecido como *flame spray*, usa a energia química de combustão de um gás combustível em oxigênio como fonte de aquecimento para fundir o material de revestimento. Os gases comumente usados são acetileno, propano, gás metil-acetilenopropadieno e hidrogênio, combinados com o oxigênio. Estes revestimentos têm aplicações que exigem elevada resistência ao desgaste e à corrosão, principalmente nas indústrias de vanguarda, como aeroespacial, aeronáutica, automobilística e eletroeletrônica. Os revestimentos obtidos apresentaram espessura entre 400 e 500 μm , em média. A Figura 14, mostra as seções transversais das amostras do revestimento da poliimida (PA 12), obtidas por microscopia eletrônica de varredura, evidenciando poucos defeitos e homogeneidade. (Lima, C. R. C., et al., 2012).

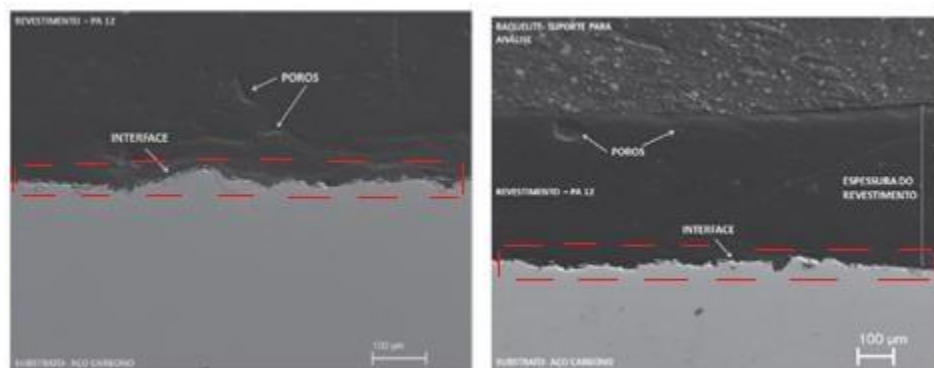


Figura 14. (a) Seção transversal de aço de carbono com revestimento PA 12, interface com aderência e presença de poucos poros, (b) Seção transversal total da amostra de aço de carbono, mostrando o revestimento PA 12, adaptado de Lima, C. R. C., et al., 2012.

3.4.5 Metalização a seco

É realizada sob baixa pressão utilizando evaporação, sputtering e evaporação do feixe de elétrons. Os pré-tratamentos de plasma são frequentemente usados para modificar a superfície do polímero por rugosidade, produzindo um melhoramento fixação de grupos polares, que podem interagir com o revestimento metálico. (Friedrich, J., 2018).

3.4.6 Metalização úmida sem eletrólito

São amplamente utilizados para deposição de camadas de metal de 10 µm de espessura, tais como as camadas de cobre. Resulta da exposição do polímero (pré-tratado) com (SnCl₂ e depois para solução de cloreto de palio (II) (PdCl₂). Logo a própria metalização é com uma solução de sal de metal e com um agente redutor, por exemplo, formaldeído (HCHO) que são depositados vários nanômetros de cobre metálico e depois, espessada eletroquimicamente até a faixa do micrômetro com forte adesão. (Friedrich, J., 2018). Como se mostra na Figura 15, foi este método o que foi adaptado, junto com outras formas de pré-tratamento químicos para funcionalizar a superfície dos polímeros, para desenvolver a presente pesquisa.

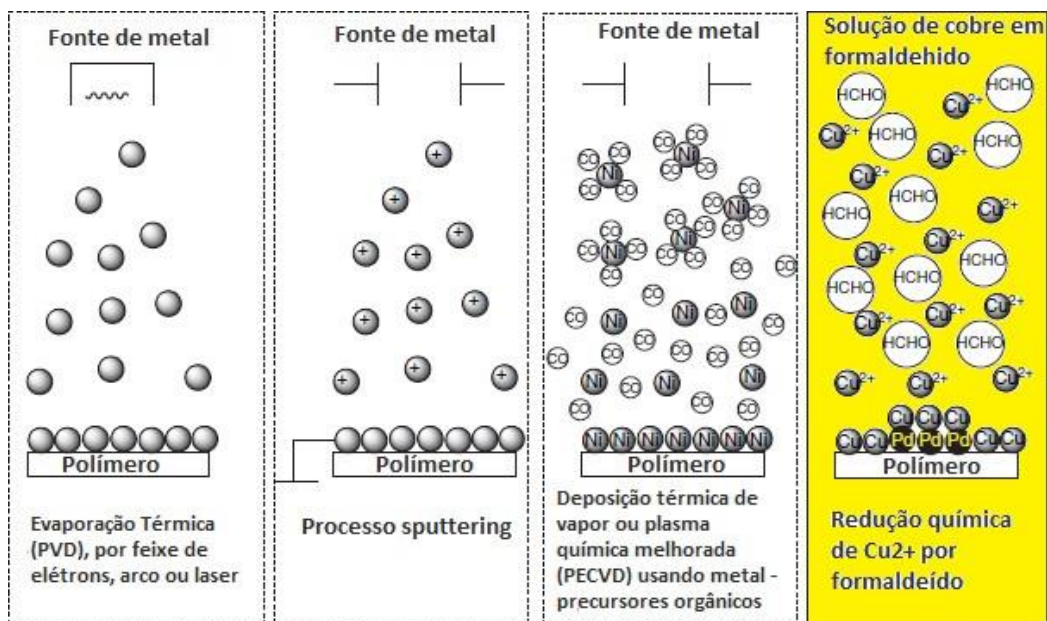


Figura 15. Metalização de polímeros por processos a vácuo ou fase líquida, adaptado de Friedrich, J., 2018.

3.5 Tipos de recobrimentos

Os recobrimentos avançados de nanocompósitos são projetadas em função de sua estrutura e propriedades físico-químicas (por exemplo, hidrofiliicidade, porosidade, densidade de carga, estabilidade térmica e mecânica) e a introdução de funcionalidades (por exemplo, capacidades antibacterianas, fotocatalíticas ou esporádicas). Avanços científicos e tecnológicos no desenvolvimento de membranas de nanocompósitos foram classificadas em: nanocomposto convencional sendo de interés maior de pesquisa, nanocompósito de película fina (TFN), compósito de película fina (TFC) com nanocompósito de substrato e nanocomposito com superfície localizada, baseado na estrutura de membranas e localização de nanomateriais. (Yin, J., Deng, B., 2015).

Ismail., A. F., et al., 2015, clasificou o revestimento metálico de camada fina em quatro tipos:

1. uma fina camada de metal (densa ou porosa) formada na superfície e externa ao suporte;
2. uma fina camada de metal formada nas paredes dentro de um suporte poroso;
3. uma camada de cerâmica microporosa formada na camada de suporte distribuindo-se finamente as partículas de metal dentro dos poros do suporte;
4. uma camada cerâmica microporosa formada na camada de suporte por sinterização de revestimentos de metal para cima da superfície.

Como se observa na Figura 16, as membranas de nanocompósitos com matriz de polímeros e com nanomateriais, podem ser utilizadas para separações gás - gás, líquido - líquido e líquido - sólido. Além da separação de gases, têm outras aplicações, tais como células de combustível, aplicações de sensores, pervaporação (PV), nanofiltração com solvente orgânico (OSN), e para tratamento de água. (Yin, J., Deng, B., 2015)

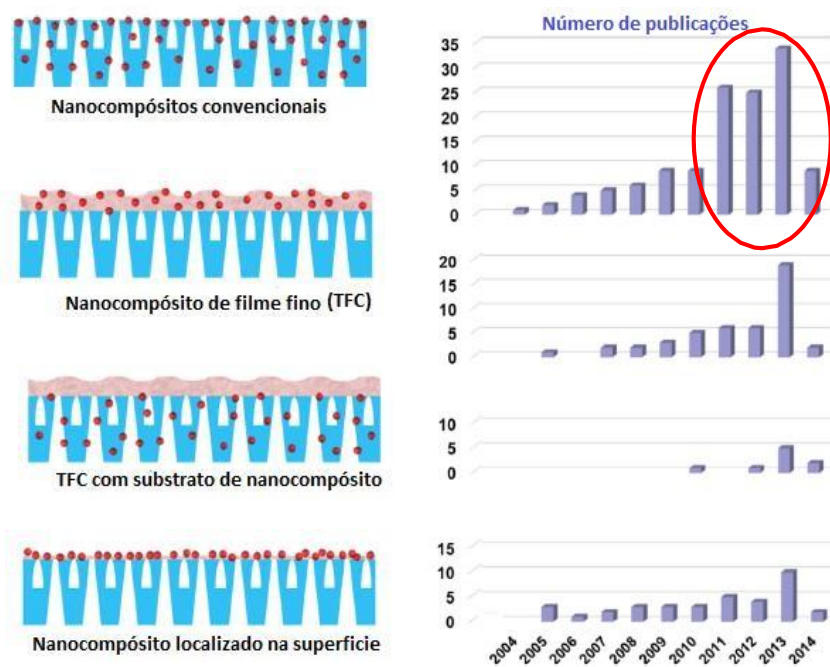


Figura 16. Tipos típicos de membranas de nanocompósitos e números de publicação correspondentes relacionados a aplicações de tratamento de água, adaptado de Yin, J., Deng, B., 2015.

O presente estudo está focalizado no estudo do tipo de nanocompósito localizado na superfície, as quais podem ser preparadas com base em métodos como automontagem, revestimento, deposição e enxerto químico.

3.5.4.1 Auto-montagem

É o processo principal usado para conectar as nanopartículas de TiO_2 na superfície da membrana contendo os grupos de $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3$ e grupos sulfona através de interações de coordenação e ligação dos pontes de H. Superfícies de membrana sem estes grupos funcionais teria que ser pré-tratado para introduzir tais grupos antes do auto-processo de montagem.

3.5.4.2 Revestimento ou deposição

O revestimento é colocado direto por imersão ou filtração. Mas uma desvantagem é a perda do potencial dos nanomateriais depositados, porque com o tempo às fracas interações entre os nanomateriais e a superfície da membrana dificulta seriamente suas aplicações, particularmente em sistemas de fluxo cruzado.

3.5.4.3. Atração Eletrostática

A atração eletrostática foi explorada para ligar positivamente as nanoparticuladas de Ag e Cu à polieterimida de cargas negativas de superfícies de membrana para aumentara capacidade antimicrobiana e propriedades anti-incrustantes. Os resultados indicaram queas membranas cobertas com nanoparticulas de Ag e Cu mostrou uma clara atividade antimicrobiano.

3.5.4.4. Adsorção/Redução

Este tipo de técnica foi pesquisada por Zhu X. et al em 2010, onde estudaram a adsorção do AgNO_3 em quitosana, como anti-microbiano (Figura 17). Permite fixar nanopartículas de Ag, através da adsorção na superfície do polímero, e logo reduzidos por agentes químicos como formaldeído, e vitamina C ou sob irradiação de luz. Se estudaram membranas à base de quitosana com nanoparticulas de prata iônica e com prata metálica, testadas com desempenho anti-bioincrustantes usando duas bactérias típicas (*Escherichiacoli* e *Pseudomonas* sp.).

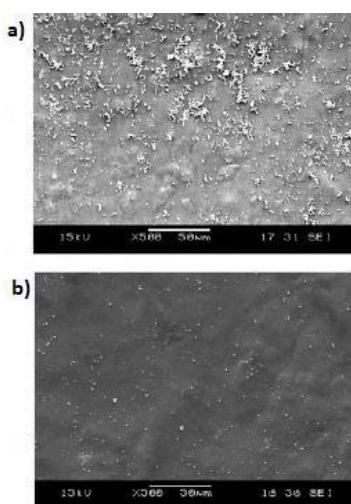


Figura 17. MEV da membrana em presença do *E. Coli*, a) quitosana, b) quitosana recuberta em AgNO_3 . (Zhu X. et al, 2010).

3.5.4.5 Deposição sob pressão

Foram estudadas em nanopartículas de TiO_2 , em matriz de polissulfona por Bae T.H. Tak T.M., em 2005. Em diferentes polímeros como polissulfona (PSf), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e poliacrilonitrilo (PAN), depositadas por imersão e pressurização, método desenvolvido pelos autores. A membrana foi mergulhada em 1% de suspensão aquosa de TiO_2 durante 1 min e depois pressurizada a 400 kPa por 2 hs usando N_2 comprimido. Para ser aplicadas na filtração de lodos ativados. (Figura 18).

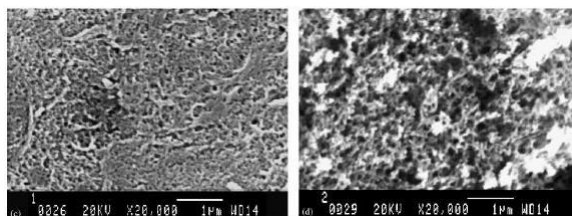


Figura 18. a) Superfície de polissulfona, b) Superfície de TiO_2 depositado em membranas de polissulfona (Bae T.H., Tak T.M., 2005)

3.5.4.6 Deposição por imersão

É uma técnica fácil e econômica para depositar recobrimentos metálicos, cerâmicos, polímeros e materiais fibrosos, etc. São colocados diretamente por imersão ou filtração. Controlando, a espessura dos recobrimentos depositados. As variáveis a considerar são principalmente: tempo de revestimento por imersão, concentração da solução de revestimento e temperatura. (Tang X., Yan X., 2016).

Phu DF, et al., em 2015, estudaram o processo de revestimento por imersão controlável para preparar redes de nanofios de prata em substratos fibrosos de PET, avaliaram dos processos diferentes:

- a) Os nanofios de prata se aderem ao substrato do polímero PET e se orientam paralelamente à direção do movimento devido à força capilar. (Figura 19)



Figura 19. Diagrama de montagem de nanofios no processo de revestimento por imersão adaptado de Pu DF, et al., 2015.

- b) O processo por imersão em duas etapas, que pode ser utilizado para a deposição de superfície fibrosa do polímero e conseguir o arranjo controlado do recobrimento através da técnica de deslizamento. (Figura 20)

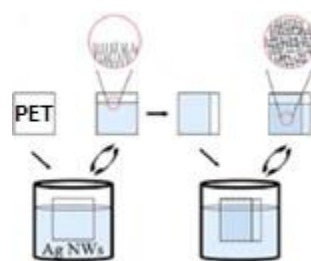


Figura 20. Processo de revestimento por imersão em duas etapas para redes de nanofios de prata, adaptado de Pu DF, et al., 2015.

Na Figura 21, se pode observar a montagem dos fios de prata, visando a aplicação como uma alternativa em células solares.

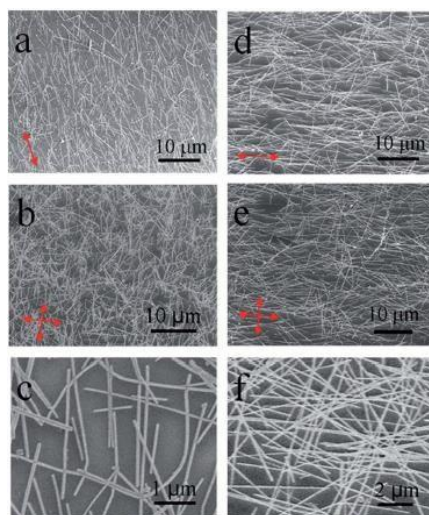


Figura 21. Diagrama de montagem de nanofios no processo de revestimento por imersão, adaptado de Pu DF, et al., 2015.

3.5.4.7 Montagem de camada por camada

Durante a montagem camada por camada, a atração eletrostática, a ligação de hidrogênio, e/ou a ligação química podem estar envolvidos numa fixação de múltiplas camadas de nanomateriais na superfície da membrana. No entanto, a atração eletrostática

é a força mais comum explorada, entre o polícatão e as espécies polianióes. (Yin, J., Deng, B., 2015).

3.5.4.8 Enxerto Químico

Uma desvantagem da membrana nanocomposta localizada na superfície, é o esgotamento dos nanomateriais depositados durante o processo de filtração, é por isso que os processos como ligação química têm sido exploradas ativamente para estender a funcionalidade das membranas de nanocompósitos. Por exemplo, se conectaram as nanopartículas de Ag na superfície da membrana de poliamida através de ligação química (Ag-S) usando cisteamina ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{SH}$) como um agente de ponte. (Yin, J., Deng, B., 2015).

3.6 Química da colagem na adesão metal-polímero

A adesão metal-polímero involucra interações físicas e químicas ao longo da interface. Essas interações moleculares, na fase de um sólido é causado pelas seguintes interações:

- Fortes ligações químicas, presentes nas cadeias poliméricas e nas interligações entre diferentes cadeias;
- Interações fracas produzidas pelas interações de van der Waals e hidrogênio;
- Interações moderadas causadas por formação ácido-base ou complexa;
- Interações mecânicas causadas pelo enrolamento ou interpenetração de macromoléculas lineares.

As físicas é por ancoragem mecânica, devido às superfícies ásperas, e as interações químicas podem ser causadas por ligações de hidrogênio produzidas por grupos polares contendo um átomo de hidrogênio ligado covalentemente a outro átomo com um par livre de elétrons, que podem ser grupos de oxigênio ou nitrogênio. A eficiência para formar ligações químicas em vez de física é alta por causa das energias de ligação, promovendo uma forte adesão, por meio da interface, onde dois sólidos com diferentes composições químicas, estruturas, reatividades, propriedades de superfície, e forças mecânicas colidem e sua transição de um para outro sólido ocorre em uma camada atômica, como se observa na Figura 22 (Friedrich, J., 2018).

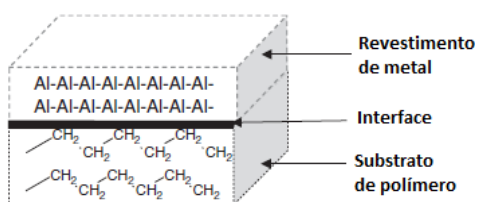


Figura 22. Exemplo de uma estrutura laminada polímero-metal adaptado de Friedrich, J., 2018.

A interface atômica entre o substrato do polímero e o metal não é encontrada, mas na camada adjacente à interface, os polímeros geralmente mostram uma nova orientação molecular, tipo uma orientação “transcristalino” de polímeros causados pela ação “texturizante” do substrato metálico (Figura 23). Este comportamento é semelhante ao da epitaxia (macromoléculas de diferentes fases cristalinas se encontram na interface em orientações específicas), (Friedrich, J., 2018).

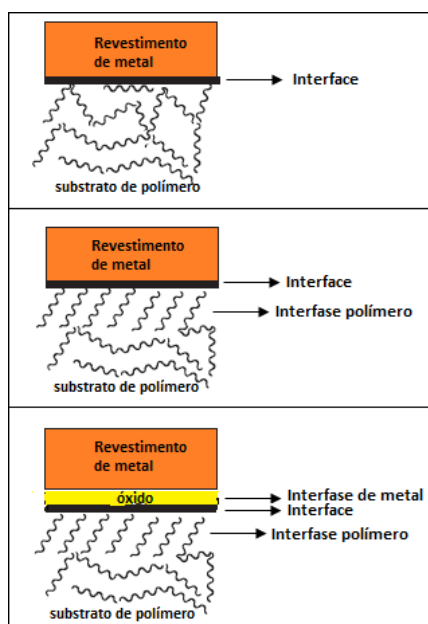


Figura 23. Interfaces metal-polímero com suas interfases adaptado de Friedrich, J., 2018.

Algumas vezes, polímeros envelhecidos e/ou oxidados na superfície, regiões de alta uniformidade nas regiões interfaciais e com intertravamento estreito, geram uma ligação relativamente fraca entre átomos de cobre e a poliimida. As energias de ligação das interações entre duas fases sólidas, vão de interações físicas (van der Waals), de baixa energia de ligação em comparação com as de ligações químicas. Como se pode observar na Figura 24 (Friedrich, J., 2018).

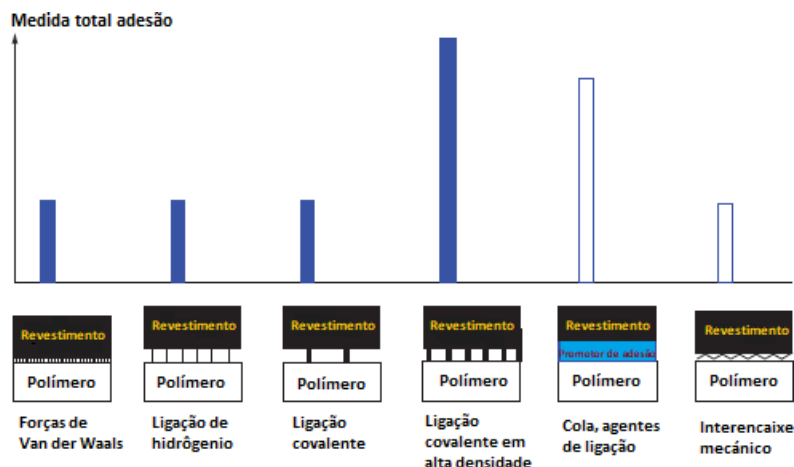


Figura 24. Comparação esquemática da força das interações (energia de dissociação de ligação) com a medida da aderência total entre um polímero e um revestimento. (Friedrich, J., 2018).

Os grupos funcionais em superfícies poliméricas podem reagir, com átomos de metal ou com seus grupos hidroxí na superfície do óxido de revestimento do metal em ligações químicas. A ligação entre o polímero e a fase metálica, é covalente: C-H e C-C. Além disso, o potencial redox do metal também aporta para a formação de ligações ou para reações químicas com o polímero. O objetivo da formação de uma ligação covalente é alcançar o estado de gás nobre (octeto regra). Sendo fraca no ar ambiente, porque o caráter polar de tais ligações torna o vínculo facilmente atacável por umidade, pela água, produzindo hidrólise. As ligações covalentes em polímeros e nas interfaces polímero-metal correspondem as energias de alta interação, de cerca de 10 vezes em comparação com as energias de interação físicas (van der Waals). Os tipos de interações ao longo da interface do polímero são: as forças de dipolo-dipolo, as forças Debye que induze um dipolo em um molécula vizinha por polarização, as forças de dispersão de London surgindo de dipolos instantâneos produzidos pelo movimento de elétrons dentro da molécula. (Friedrich, J., 2018).

3.6.1 Ligações Metal-Polímero

Devido à complexidade do mecanismo de adesão são sete teorias que podem ser atribuídas à ligação polimérica: intertravamento mecânico, eletrostático, difusão, molhabilidade, ligação química, fraca camada limite e ácido-base. Os últimos quatro

mecanismos são todos baseados em adsorção / reação superficial. Todas as sete teorias de adesão estão resumidas na Tabela 5 (Ghanem, A.; Lang, Y. 2017).

Tabela 30. Resumo das teorias de adesão (Ghanem, A.; Lang, Y. 2017)

Nro.	Teoria de adesão	Escala de ação
1	intertravamento mecânico	Macroscopico
2	eletrostático	Macroscopico
3	difusão	Molecular
4	molhabilidade	Molecular
5	ligação química	Atômica
6	camada limite fraca	Molecular
7	ácido-base	Molecular

3.6.2 Intravamento mecânico

O modelo sugere que a aderência é induzida pelo fechamento mecânico do adesivo em poros, cavidades e outras irregularidades superficiais da superfície substrato/aderente. Os fatores determinantes são o grau de rugosidade, a porosidade e a área de superfície disponível para colagem, com molhabilidade suficiente. E sugere que uma superfície porosa desgastada resultaria em maior adesão do que a superfície lisa. Mas não é aceito porque a adesão muito forte também pode ocorrer entre superfícies lisas. (Ghanem, A.; Lang, Y. 2017).

3.6.3 Reações redox através da interface Metal-Polímero

Metais com potencial redox positivo iniciam reações redox com polímeros após contato íntimo e, possivelmente, com adição de energia de ativação. Por exemplo, o óxido de cobre (II) catalisa (causa reação redox) a degradação nos cabos de poliolefina, a qual é oxidada ao longo da interface cobre-polímero. Estes fragmentos degradados contêm grupos carboxílicos, são capazes de formar complexos com íons cobre. No caso das interações cobre-poliimida ao longo de sua interface, as mudanças nos espectros indicam a formação de uma espécie de nitrogênio rica em elétrons, que só pode ser formado pela quebra de pelo menos uma das ligações do anel imide. Essa reação é também uma reação

redox. A interação química entre os aglomerados de cobre e a poliimida, é aumentado a temperaturas elevadas. (Friedrich, J., 2018).

3.6.4 Interações ácido-base

As interações ácido-base de Lewis é quando um ácido de Lewis reage com uma base de Lewis para formar um aduto (formação de uma nova espécie) de Lewis ($A + B \rightarrow A \sim B$). Os ácidos e bases de Lewis são geralmente classificados em termos de dureza e suavidade. Os átomos pequenos, são duros e não-polarizáveis, e átomos maiores são mais polarizáveis e suaves. Os típicos ácidos duros são H^+ , cátions de metais alcalinos/alcalino-terrosos, boranos, Zn^{2+} ; os típicos ácidos moles são Ag^+ , Mo , Ni , Pt^{2+} ; o Cu é um ácido intermédio, as bases duras típicas são amônia e aminas, água, carboxilatos, fluoreto e cloreto; e bases moles típicas são organofosfinas, tioéteres, monóxido de carbono, iodeto. Por exemplo, uma amina irá deslocar a uma fosfina. O trabalho de adesão ácido-base, de acordo com Young e Fowkes, pode ser avaliada pela medição do ângulo de contato usando iodeto de metileno como componente dispersivo e como componentes polares os líquidos ácidos ou básicos. (Friedrich, J., 2018).

Fowkes estabeleceu as quatro classes de substâncias capazes de formar os vínculos ácido-base:

1. Substâncias fortemente ligadas por hidrogênio com alta permissividade dielétrica, tais como água, glicerol, formamida.
2. Substâncias auto-associadas com alta permissividade dielétrica e baixa solubilidade em óleo que não formam ligações de hidrogênio (acetonitrila, **dimetil formamida**, nitrobenzeno).
3. Substâncias dipolares com baixa permissividade dielétrica, alta solubilidade em óleo, e capacidade de auto-associação leve, como éteres e ésteres, cetonas, aminas terciárias, clorofórmio e cloreto de metileno. Formando pontes de hidrogênio com outras substâncias.
4. Substâncias com um momento de dipolo leve ou zero, baixa permissividade dielétrica, alta solubilidade em óleo, auto-associação zero, capaz de formar complexos com outras substâncias (benzeno, hexametileno, tetramina) (Starostina, I. et al. 2014).

3.6.5 Atração Eletrostática

A transferência de carga ocorre, na ausência de um eletrólito. Uma dupla camada elétrica é gerada ao longo da interface em cada material, quando dois materiais de natureza

diferente são colocados em contato (por exemplo, um polímero e um substrato metálico) (Figura 25). A camada dupla formada é dependente do potencial eletroquímico e redox. Essa dependência é temporária, e pode ser usado para uma adesão melhorada; assim, o efeito eletrostático pode ser atribuído para as interações moleculares também. (Friedrich, J., 2018). A teoria eletrostática é o modelo amplamente aceito para a descrição do mecanismo de adesão para a ligação entre o polímero e o metal. (Ghanem, A.; Lang, Y. 2017).

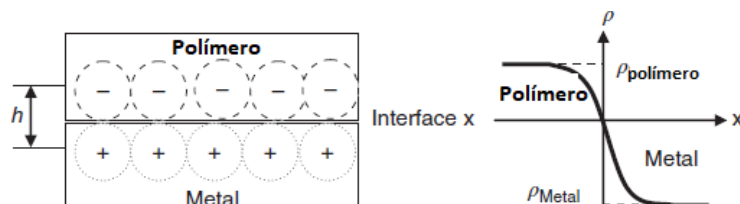


Figura 25. Diagrama esquemático da dupla camada elétrica ao longo da interface polímero-metal e as mudanças no potencial de contato na interface, adaptado de Friedrich, J., 2018.

3.7 Reação de átomos metálicos com grupos funcionais -O em superfícies de polímero

Metais eletronegativos fortes, como alumínio, magnésio ou alcalinos, são muito reativos para grupos funcionais contendo O- e halogênios e tendem a formar Me-O-C, Me-C ou mostrar a formação de óxido (MeO_y) ou formar halogenetos metálicos (MeX_y). Os grupos de ácido carboxílico reagem com óxido de alumínio para formar carboxilatos de Al na superfície e estes carboxilatos são bastante estáveis até uma temperatura de ~500°C. (Friedrich, J., 2018).

Burkstrand em 1981, investigou a interface de recobrimentos finos de metal em diferentes superfícies poliméricas por Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS). O teste de adesão foi desenvolvido com uma tração de 90° e usando um adesivo epóxi (Figura 26).

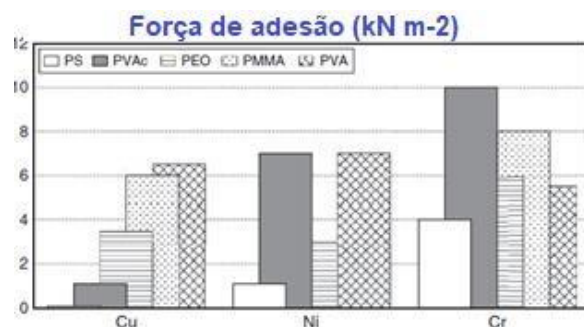
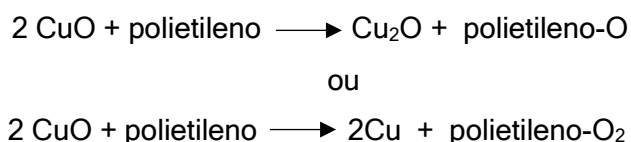


Figura 26. Resistência de ligação adesiva de recobrimentos metálicos evaporados em vários substratos de polímeros, adaptado de Burkstrand, 1981.

A formação de complexos com grupos amino, bem como com grupos hidroxila, é conhecida para o Cu^{2+} . O íon cobre (II) aglomera seis moléculas de água ou seis moléculas de amônia em torno dos íons formando complexos hexa-hidroxi e hexa-/tetramina. E metais nobres com potencial redox positivo têm a tendência de converter suas camadas de óxido ou sulfeto em óxidos inferiores ou em metal na interface do polímero, como Cu_2O e Cu em contato com o polietileno, por exemplo: (Friedrich, J., 2018).



As camadas de superfície de cobre em placas também oxidaram a poliimida, e a polifenilquinoxalina na interface, inclusive em seus anéis aromáticos, (Rotheiser, J., 1999). (Mittal, K.L., 1977), descobriu que nos sistemas de revestimento-substrato, a força máxima de adesão é quando a energia da interface é (quase) zero. Isto é encontrado na ausência de ligações químicas e com presença exclusiva das interações físicas. Porém, a soma das diferentes interações moleculares é importante. (Figura 27).

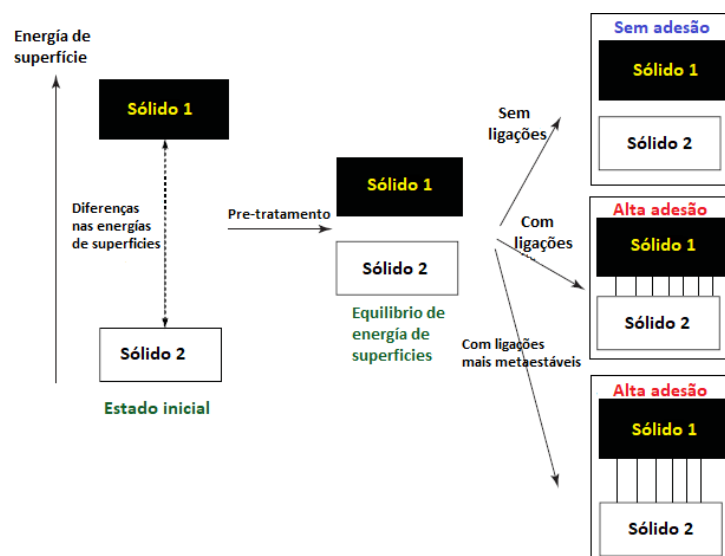


Figura 27. Rol da termodinâmica e a conexão com a aderência real, adaptado de Friedrich, J., 2018.

3.8 Falhas de adesão

3.8.1 Falhas na interface

A primeira dificuldade é quando se apresenta uma alta densidade em ligações químicas através da interface, sendo igual ou até mesmo mais forte do que as ligações no polímero, representando assim as falhas mecânicas de carga da interface, denominada falha coesiva (Figura 28). Em segundo lugar, quando as camadas de material adjacentes falham com as ligações (falha na interface próxima) (Friedrich, J., 2018).

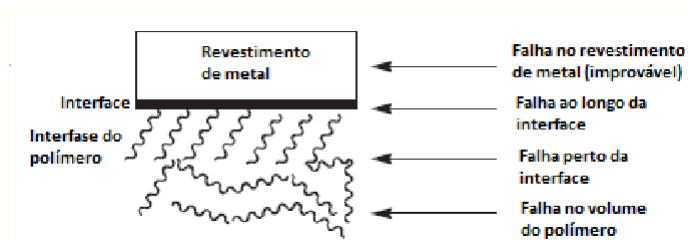


Figura 28. Falhas em laminados metal-polímero adaptado de Friedrich, J., 2018.

3.8.3 Camada limite fraca

Estas falhas podem ser de ar, ou quando o substrato é pouco molhado pelo polímero ou por compostos de baixo peso molecular. E também pelos tratamentos de superfície utilizados para melhorar a base de adesão do polímero na oxidação da superfície; podem gerar essa falha de camada. (Figura 29) (Friedrich, J., 2018).

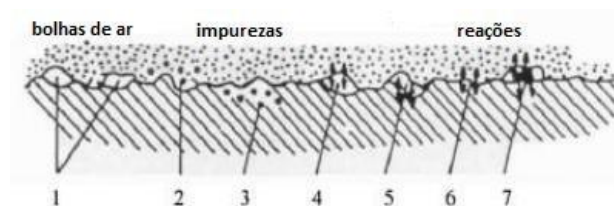


Figura 29. Modelo de camada limite fraca: 1) bolhas de ar, 2) e 3) impurezas da interface, 4) ao 7) reações entre os componentes e o médio, adaptado de Ghanem, A.; Lang, Y. 2017.

3.8.4 Concentração do polímero

A espessura da camada de polímero depositada geralmente aumenta com o aumento da concentração na solução do polímero, mas, se a concentração é muito pequena, $C < C^*$, a camada de polímero não é contínua. Quanto maior a solução de concentração, mais próximo é o valor ideal. Portanto, o MEV confirmou que um mínimo na concentração de polímero, $C > C^*$, é necessário para superar a baixa compatibilidade entre materiais cerâmicos e polímeros, como se observa na Figura 30. (Escorihuela. S., et al., 2018).

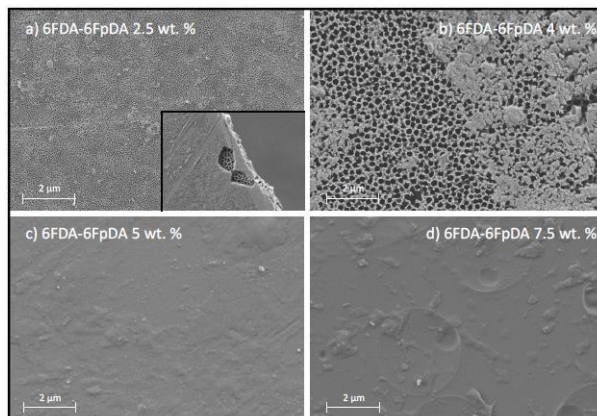


Figura 30. MEV de 6FDA-6FpDA revestidas por imersão em suporte de alumina com diferentes concentrações de soluções: $C < C^*$ (a), $C \sim C^*$ (b) e $C > C^*$ (c, d). A imagem inserida em (a) corresponde a uma ampliação onde o suporte poroso é observado abaixo da camada de polímero. (Escorihuela. S., et al., 2018).

Mas a relação entre a concentração do polímero e a viscosidade permite estabelecer a viscosidade mínima necessária para formar uma camada contínua sem defeitos no topo do suporte cerâmico. E apresentam um aumento exponencial da viscosidade com a concentração do polímero, como se observa na Figura 31 (Escorihuela.S., et al. 2018).

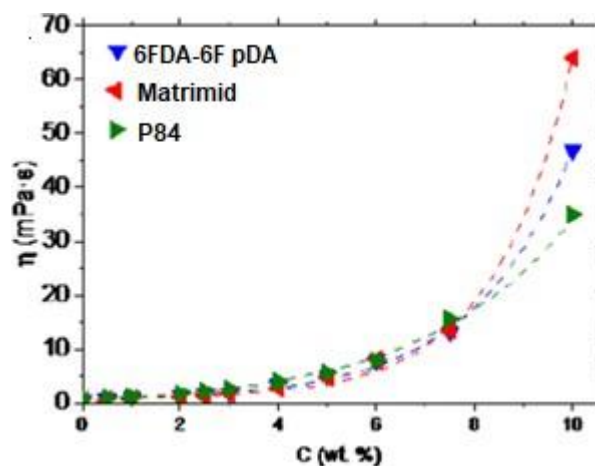


Figura 31. Viscosidade como função da concentração do polímero, adaptado de Escorihuela. S., et al., 2018.

Plotar o logaritmo da viscosidade específica contra o logaritmo do parâmetro de sobreposição da bobina (produto da concentração (g/ml) e a viscosidade intrínseca (ml/g)).

A intersecção entre estas duas linhas é a chamada de concentração de sobreposição. (Figura 32). A concentração de entrelaçamento ou de sobreposição C^* , define a fronteira entre as regiões diluídas e semi-diluídas, e representa a concentração na qual o entrelaçamento é observado pela primeira vez. Neste sentido, para soluções onde $C < C^*$, a solução polimérica estará em estado diluído e para valores de concentração acima de C^* , $C > C^*$, os valores sistema é governado por interações entre múltiplas bobinas de polímero. Em termos de formação de recobrimento, as soluções de polímero onde $C > C^*$ será teoricamente mais propenso a obter camadas contínuas de polímero. (Escorihuela. S., et al., 2018)

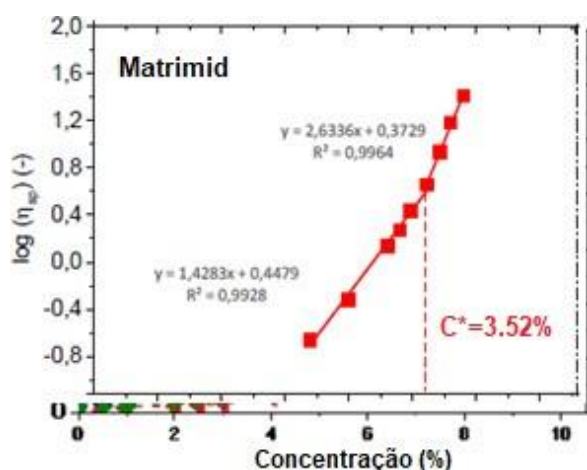


Figura 32. Concentração de sobreposição ou entrelazamento (C^*) para soluções poliméricas obtidas do $\log \eta_{sp}$ como função do $\log C$, adaptado de Escorihuela. S., et al., 2018.

3.8.5 Formação de poros nas membranas

Os polímeros vítreos mais permeáveis são aqueles que possuem um volume livre muito alto, onde o termo “volume livre” se refere à vazios intermoleculares dentro de um material. E utilizam o termo "material microporoso" para descrever esses materiais que contêm poros ou canais com menos de 2 nm de largura. (Yampolskii, Y.; Freeman, B., 2010).

Se for a presença de macroporos, geralmente, não é favorável à resistência mecânica, pois pode levar a presença de regiões frágeis na membrana, especialmente quando altas pressões são aplicadas, como nas membranas para permeação de gases. (Peisino, A. L., 2009).

3.9 Adesão das partículas na membrana metal-polímero

A adesão da poliimida a metais é normalmente bastante pobre, isto é provavelmente devido à sua estrutura molecular rígida e o fato de que o componente de baixa energia superficial (anéis aromáticos) domina o componente de alta energia superficial (grupos polares) na fase superficial. Independentemente da natureza do processo de metalização utilizado (produtos químicos secos ou métodos físicos), a superfície dos substratos poliméricos (substratos de poliimida neste trabalho) tem que ser quimicamente, modificados. (Figura 33).

A metalização eletrolítica ou deposição química consiste em um processo redox no qual os íons do metal a ser depositado (geralmente Ni ou Cu) são quimicamente reduzidos ao estado metálico na superfície do substrato devido à presença de um redutor forte. Catalisadores à base de paládio são comumente usados para iniciar a reação redox e várias experiências mostram que apenas as espécies Pd^0 operam como o catalisador na deposição química. (M. Charbonnier, Y. Goepfert, M. Romand, 2003).

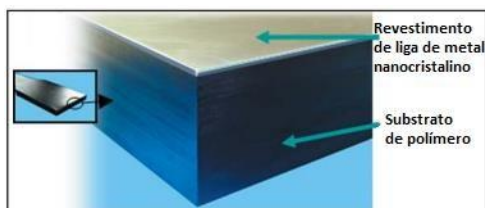


Figura 33. Sistema híbrido que mostra o revestimento nanometal sobre o substrato de polímero, adaptado de Day M. R., 2008.

3.9.1 Tipos de adesão

A adesão é definida como a soma de todas as interações interatômicas e intermoleculares, intertravamento mecânico ao longo da interface. É termodinamicamente definido pelo trabalho de adesão (WA). Como se pode observar na Figura 34, os metais ou outros sólidos influenciam na estrutura e orientação dos polímeros à distância de alguns nanômetros ou às vezes vários micrômetros da interface (Friedrich, J., 2018).

A interface; é o limite das interações moleculares entre dois materiais.

A interfase; é a camada estruturada adjacente em um material laminado em ambos lados à interface.

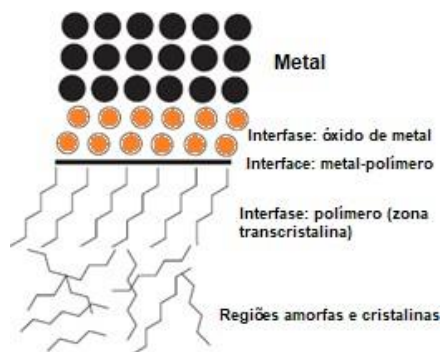


Figura 34. Interface e interfase de um laminado de metal-polímero, adaptado de Friedrich, J., 2018).

Além disso, os dois sólidos influenciam-se mutuamente e podem sofrer cruzamento de interface, interdifusões e reações químicas, que podem ser reações redox. E a adesão pode ser determinada pela hidrólise na interface, pela difusão de umidade e dos íons, entre outros. Mas as “interações básicas de adesão”, que são as ligações químicas produzem a adesão mais forte. Os diferentes tipos de teorias de adesão. Pode ser observado na Figura 35. (Friedrich, J., 2018).

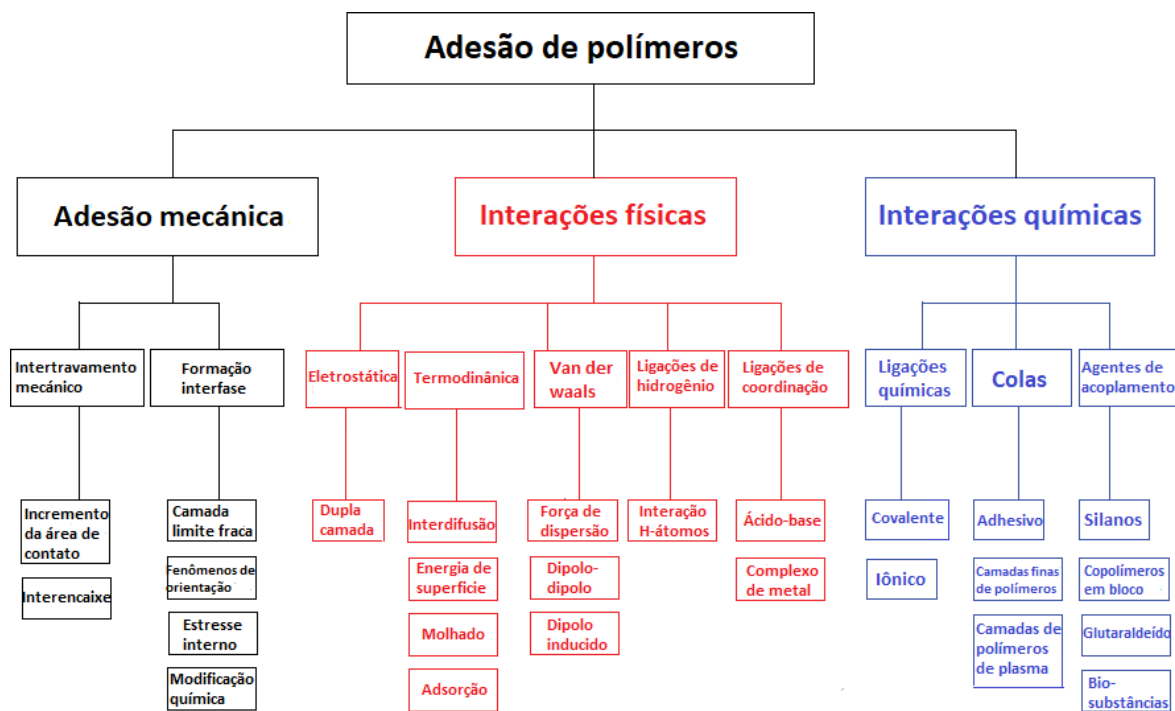


Figura 35. Visão geral sobre as interações ao longo da interface, adaptado de Friedrich, J., 2018.

Na escala macroscópica, a adesão é por engate mecânico e enrolamento de ligações por interdifusão de 2 materiais diferentes, formando redes interpenetrantes (IPN's). Como a adesão acontece em interações a uma escala atômica ou molecular, a formação de interações físicas é resumida em termos de forças de van der Waals aparecendo após contato íntimo e molhamento total das duas fases de uma junta adesiva. A quimissorção ou formação de ligações covalentes entre polímeros e revestimentos é a ligação mais forte de duas fases. E as ligações químicas através da interface de dois sólidos raramente acontece porque sua formação precisa de grupos reativos em ambos lados da interfase, como se observa na Figura 36 (Friedrich, J., 2018).

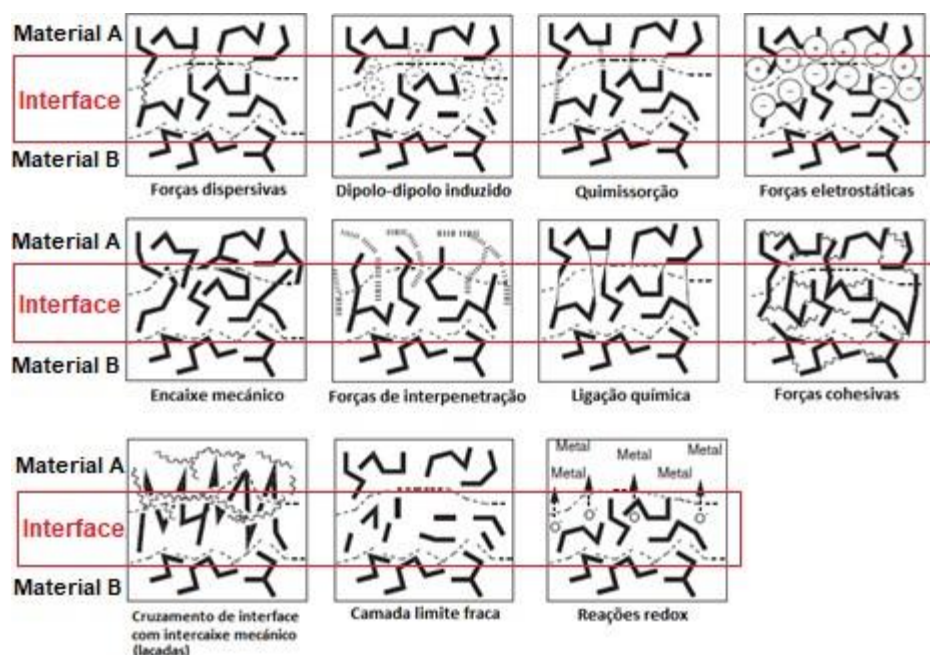


Figura 36. Propostas de mecanismos de adesão, adaptado de Friedrich, J., 2018.

3.10 Energia livre de superfície (SFE)

O estudo da avaliação de adesão está baseado nas características da energia superficial das superfícies sólidas dos polímeros e metais. Tem-se vários métodos como o método de Berger, o método van-Oss-Chaudhury-Good (vOCG), mas o que vai ser desenvolvido no presente estudo é o método da Geometria média.

A energia livre de superfície (SFE) é um parâmetro característico de um material fortemente associado ao estado de equilíbrio dos átomos na superfície e seu valor depende da natureza e do estado agregado do material. O SFE é definido como o trabalho

necessário para produzir uma nova superfície de material, e é dado como energia/área de superfície; as unidades são mJ/m^2 . Muitas das interações com o entorno dependem do valor do SFE, exemplo: adsorção, molhagem e adesão; portanto, são utilizados métodos confiáveis para determinar os valores precisos de SFE, necessários para prever o grau e tipo de interações. Em uma interface sólido-líquido, as forças de interação são determinadas pelas forças de coesão e adesão. A relação entre estas duas forças permite a determinação da SFE nos sólidos, mediante a medição do ângulo de contato entre a tangente da superfície de contorno de uma gota de líquido e a superfície. (C.M.S Vicente, et al, 2012) Quanto mais fortes são as forças intermoleculares no sólido, maior é o seu SFE na fronteira com fase gasosa. (STAROSTINA, I. et al. 2014)

O maior valor de energia ou tensão superficial total é devido ao tratamento de introduzir espécies hidrofílicas que alteram a componente polar. Favorecendo à molhabilidade e portanto à adesão da superfície. (GEORGIA et al., 1999). A energia superficial dos sólidos é definida a partir dos componentes dispersivos e dos componentes das interações polares. Sob certas condições, as macromoléculas são suficientemente móveis para permitir uma orientação preferencial dos grupos ou segmentos da cadeia na superfície do polímero, atribuída a orientações particulares de segmentos de cadeia ou grupos laterais na vizinhança da interface, como se observa na Figura 37. (Friedrich, J., 2018)

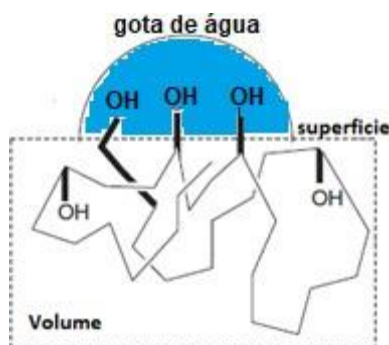


Figura 37. Dinâmica de superfície causada por diferentes ambientes. (Friedrich, J., 2018)

3.10.1. Componentes da energia de superfície: polares e dispersivos

Fowkes dividiu a energia livre da superfície no componente dispersivo que contém todas as forças de London, como dispersão (London-van der Waals), orientação (Keesom-van der Waals), indução (Debye-van der Waals) e no componente polar, que consiste em componentes de ligação de hidrogênio (ácido-base). Assim, a tensão superficial dos sólidos

γ é definida como $\gamma = \gamma_D + \gamma_P$, onde γ_D é o componente de dispersão e γ_P o componente polar. Fowkes propôs que pelo menos dois líquidos com partes dispersivas e polares conhecidas da tensão superficial são necessários para determinar a energia livre da superfície do sólido. Se as interações polares são baixas, a tensão interfacial é apenas ligeiramente reduzida. Corresponde a um molhamento insuficiente e a um alto ângulo de contato. (Friedrich, J., 2018).

3.10.2 Ângulo de contato

A adesão está relacionada a fenômenos de superfície, que ocorrem espontaneamente e resultam da diminuição da energia superficial (a energia de Gibbs). A condição de processo espontâneo pode ser expressa como:

$$\Delta G_A < 0, G_A = G/A = \gamma \quad (1)$$

Para o processo reversível de equilíbrio, a adesão é estimada com o trabalho. O trabalho termodinâmico de adesão (W_a), que interage na fronteira das duas fases é um dos critérios mais importantes da formação de juntas adesivas. O W_a é feito das forças intermoleculares de natureza eletrostática (neste caso, forças atrativas). Como resultado da formação de juntas adesivas, o valor de SFE diminui, que caracteriza o trabalho de adesão como o trabalho reversível de divisão adesiva de duas fases representadas como γ_l e γ_s :

$$W_a = -\Delta G_A = (\gamma_l + \gamma_s) - \gamma_{ls} \quad (2)$$

No caso de um líquido l aderido a um sólido s , se a energia interfacial é igual a γ_{ls} devido à adesão, torna-se igual a $(\gamma_l + \gamma_s)$, após a interação a adesão é superada. O trabalho de equilíbrio de adesão é igual à diferença entre os valores finais e iniciais das energias superficiais. A energia superficial dos sólidos γ_s , e a energia interfacial γ_{ls} são dificilmente determinados experimentalmente, enquanto que pode ser feito com bastante facilidade em relação à tensão superficial do líquido na fronteira com a fase gasosa γ_l , determinado pela gota de líquido em uma superfície sólida. O estado de equilíbrio da gota é definida pela interação simultânea de três tensões superficiais γ_s , γ_l , e γ_{sl} (Figura 38). A energia de superfície γ_l atua em um certo ângulo θ , que é referido como o ângulo de contato. (SCHUSTER, J.M., et al., 2013)

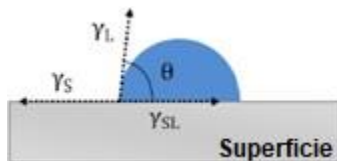


Figura 38. Modelo vetorial de gota sésil na superfície sólida de Young (SCHUSTER, J.M., et al., 2013).

O ângulo de contato está associado à tensão superficial na borda das três fases na equação conhecida de Young:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta \quad (3)$$

O SFE e o trabalho termodinâmico de adesão são os parâmetros mais importantes para a caracterização de interações adesivas. A determinação de ambos parâmetros é usada para projetar a junta adesiva. (STAROSTINA, I. et al. 2014). A adsorção (adesão) de moléculas, são as forças de interação intermolecular de curta distância, sendo mais fortes do que a tendência a se difundir na interface, essa ideia origina o modelo de adsorção termodinâmica.

O ângulo de contato gera um abordagem útil para estudar tópicos relacionados à energia livre de superfície. Na Figura 39, se apresenta uma comparação entre as diferentes propriedades resultantes de uma alta superfície livre energia (vidro) e uma baixa energia livre de superfície (PTFE) sólidos. (Vicente, C.M.S et al, 2012).

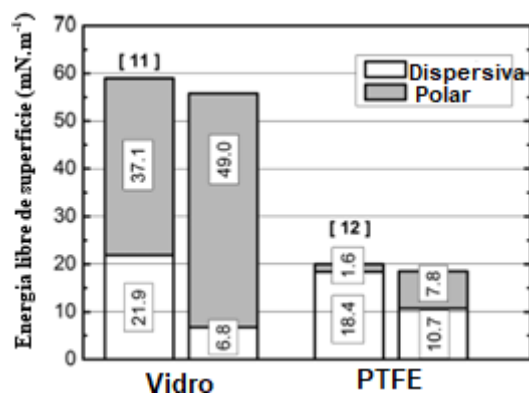


Figura 39. Valores de energia livre de superfície para vidro e PTFE, adaptado de Vicente, C.M.S et al, 2012.

3.10.3 Método da média geométrica

É o modelo GM a utilizar na pesquisa, baseia-se em que as interações intermoleculares entre duas substâncias tem dois componentes principais; o componente dispersivo ou London e o componente polar devido às contribuições dada pelas forças de Keesom e Debye. Portanto, a SFE surge a partir dessas contribuições de interações como a soma de dois componentes, o dispersivo (γ^d) e os componentes polares (γ^p) como:

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (4)$$

Onde i representa a substância ou material, de acordo com o método GM, a energia sólida / líquida interfacial pode ser avaliada usando a seguinte equação:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p}) \quad (5)$$

E combinado com a equação de Young, de forma linearizada é representada assim:

$$\frac{0.5\gamma_L(1+\cos\theta)}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \left(\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}\right)^{0.5} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (6)$$

$$Y = ax + b$$

onde $\gamma_S^p^{0.5}$ e $\gamma_S^d^{0.5}$ são a inclinação e a ordenada para a origem, respectivamente. O número mínimo de pontos para obter uma solução é dois, os quais são ajustados por método de ajuste linear.

3.11. Rugosidade

A rugosidade simple é conhecida como um método para promover a adesão por intertravamento e por aumentar a área de contato. (Friedrich, J., 2018). A abrasão mecânica também é um dos tratamentos de superfície mais amplamente utilizado e é observada uma diferença na resistência de adesão com a variação de rugosidade. (Ghumatkar, A. et al., 2016)

Tezcan, S., et al., C. 2003, estudaram o efeito da rugosidade da superfície na resistência adesiva sob condição estática e dinâmica, utilizando uma amostra cilíndrica de aderente de aço e adesivo Loctite 638. Encontrando uma força de união máxima, quando a rugosidade da superfície aderente estava na faixa de 1,5 a 2,5 μm . Porém quanto maior é a área de contato, maior e mais forte são as interações, assim a rugosidade pode aumentar a área de contato, quando o sólido se molha à topografia da superfície rugosa do outro sólido se

adapta, pelos processos de revestimento por evaporação, moldado ou por spin-coating (Figura 40). (Friedrich, J., 2018).



Figura 40. Problemas com área mínima de contato em caso de laminação de superfícies rugosas, adaptado de Friedrich, J., 2018.

3.12. Cristalinidade

Segundo (Georgia et al., 1999), menor cristalinidade superficial proporciona melhores interações entre os recobrimentos e as tintas ou revestimentos, facilitando a penetração e inchamento do revestimento na matriz polimérica.

O grau de cristalinidade pode ser determinado, a partir de técnicas como difração de Raios X (DRX), a qual utiliza o espalhamento coerente da radiação X, devido as estruturas organizadas (cristais). Permite realizar análises de tipo morfológicos, determinando assim a estrutura cristalina e fração percentual das fases cristalina e amorfa, mediante a quantificação das áreas dos picos. (Ferreira, 2017).

4

Materiais e métodos

No presente trabalho foi desenvolvida uma sequência de metodologias, para obter o recobrimento de poliimida-cobre, empregando dois tipos de poliimidas comerciais (PIR 003 e fita kapton), com dois tipos de precursores de cobre (CuSO_4 e CuCl_2), na sequência de experimentos se avaliaram as medidas de TGA, MEV-EDS, DRX, Ângulo de contato (energia de superfície).

4.2 Planejamento experimental

Um projeto experimental permite compreender melhor o processo e determinar que variáveis de entrada afetam a variável de resposta; ou como essas variáveis interagem entre si, gerando entre elas uma interdependência, que altera o seu efeito individual. Os dados são analisados por métodos estatísticos, para avaliar um problema que envolve dados sujeitos a erros experimentais (Wolfgang, 2005). A seguir serão apresentados alguns conceitos sobre planejamento de experimentos.

Unidade Experimental: Unidade ao qual está aplicado um único tratamento (que pode ser uma combinação de vários fatores).

Fator: É a variável independente que tem influência na variável de resposta.

4.2.1 Planejamento factorial

Estuda o efeito de vários fatores em uma ou várias variáveis resposta e determina a combinação dos níveis de fatores em que o desempenho do processo seja melhor. O planejamento factorial é representado como 2^k , onde:

2 é o número de nível baixo (-) e alto (+) e k é o número de fatores.

Esse estudo foi realizado para avaliar a redução do cobre, e foram considerados 3 fatores de estudo, desenvolvendo-se 8 (2^3) testes experimentais para o CuO.

A Tabela 6, apresenta a matriz das variáveis independentes e das interações em escala codificada, para os 8 testes do planejamento experimental foram desenvolvidos.

Tabela 31. Matriz das variáveis independentes e interações em escala codificada. (A = temperatura, B = fluxo, C = tempo)

TESTE	X ₀	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
3	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	1	-1	1	1
5	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1

O desenho fatorial 2^k assume uma relação linear entre as variáveis independentes e a variável de resposta. Projetando corretamente todos os pontos, incluindo o ponto central. Os testes no ponto central dão uma estimativa de efeito de curvatura, indicando que os dados não vão se ajustar ao modelo linear. (Wolfgang, 2005).

A análise de variância, mede a significância dos efeitos sobre os desenhos experimentais, e determina quais fatores de um grupo particular de variáveis são significativos (Ayres, Torres e Ponce, 2000).

Na Tabela 7, apresenta-se os valores atribuídos para as variáveis (fatores) para o planejamento da redução do CuO. Os dados de cada planejamento experimental foram ajustados de acordo aos resultados que se obteve da realização de ensaios preliminares.

Tabela 32 Fatores do Planejamento experimental da redução do CuO.

	Fator	-	0	+
Temperatura (°C)	A	120	180	240
Fluxo H ₂ (ml/s)	B	2.5	4.5	6.5
Tempo (min)	C	5	10	20

4.2.2 Decodificação do modelo matemático

Depois de obter para cada teste uma resposta da variável dependente (%Cu), e por uma sequência de cálculos estatísticos se determinou o modelo matemático, para substituir as variáveis com dados codificados de (níveis baixos e altos), porém, foi preciso decodificar o modelo matemático para poder substituir as variáveis do modelo com valores numéricos, e para realizar a otimização de parâmetros. No modelo matemático, os valores das variáveis estão representados por (1) e (-1). Representada assim:

$$Y = a_0 + a_1 Z_1 X_1 + a_2 Z_2 X_2 + a_3 Z_3 X_3 \dots \quad (7)$$

Para decodificar, o cálculo do termo independente e do termo linear são mostradas as equações na Tabela 8.

Tabela 33. Equações para determinar os coeficientes do modelo decodificado. (Ayres, H.; Torres, F.; Ponce, M., 2000)

Para determinar:	Equação
Termo independente	$a_0 = b_0 - \sum_{j=1}^k b_j \varepsilon_j + \sum_{i,j=1}^k b_{ij} \varepsilon_{ij}$
Termo linear	$a_j Z_j = b_j / \Delta Z_j - \sum_{j,i}^k b_{ij} * E_i / \Delta Z_j$

4.2.3. Planejamento simplex: (modelo de primeira ordem)

O cálculo dos parâmetros de otimização para uma minimização de turbidez é determinado pelo modelo simplex, que é definido por um conjunto de (k + 1) pontos equidistantes em dimensões de k. No espaço de uma dimensão a uma variável, o modelo simplex é uma linha reta para duas variáveis, um triângulo equilátero para três variáveis, um tetraedro regular (4 pontos) para quatro variáveis, e assim sucessivamente (Wolfgang, 2005).

Para projetar os pontos experimentais, deve-se encontrar o seguinte: a) Centro de gravidade (ou centróide): o centro de gravidade de todos os pontos do poliedro, exceto o valor que está fora da otimização, e é definido pela Equação (8):

$$Z_j^{(cg)} = \frac{1}{k} (\sum_{j=1}^{k+1} Z_j - Z^{(pior)}) \quad (8)$$

Onde:

$Z_{(cg)}$ é o vetor que define as coordenadas do centro de gravidade.

E o ponto refletido, é definido pela Equação (9):

$$Z_{j(r)} = Z_{j(cg)} + \alpha(Z_{(cg)} - Z_{(pior)}) \quad (9)$$

Onde:

α = constante positiva, e o valor recomendado é 1

$Z_{j(r)}$ = vetor que define as coordenadas do ponto refletido.

Para facilitar o uso prático da matriz simplex, os valores numéricos foram calculados para três variáveis (Wolfgang, 2005), conforme apresentado na matriz:

$$X = \begin{vmatrix} 0.5 & 0.289 & 0.204 \\ -0.5 & 0.289 & 0.204 \\ 0 & -0.578 & 0.204 \end{vmatrix}$$

4.3 Diagrama de distribuição de espécies

Um estudo da viabilidade relacionada à decomposição das espécies pode ser desenvolvida através dos diagramas de especiação, onde as concentrações das espécies envolvidas no equilíbrio são calculadas como função da temperatura, calculada através do software de HSC6. No caso apresentaremos estes diagramas para os precursores de Cu, a utilizar no presente estudo.

4.3.1 Para o CuCl_2

Para o caso da redução direta do CuCl_2 com H_2 , se pode observar na Figura 41, que a conversão para o Cu metálico é viável.

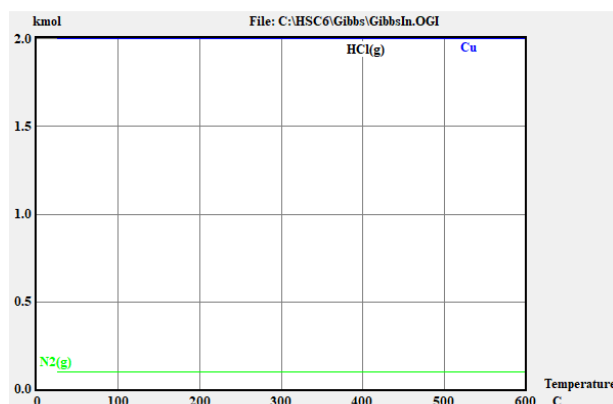
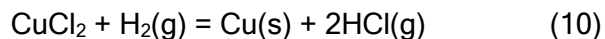


Figura 41. Diagrama de distribuição de espécies para a redução do CuCl_2



E para uma forma de comparação, se avaliou em ausência de H_2 , se for factível a redução do Cu, Fig. 42. O que se mostra desfavorável a redução de cobre.

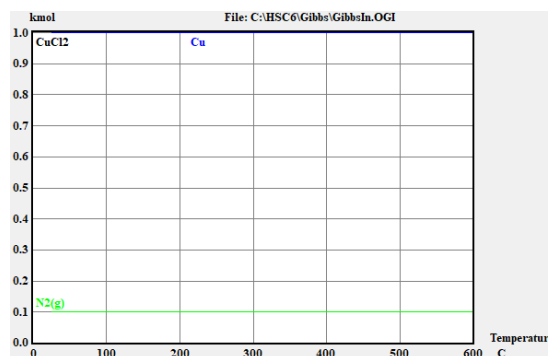


Figura 42. Diagrama de distribuição de espécies sem o agente redutor para o CuCl_2

4.3.2 Para o CuSO_4

Para o caso da redução direta do CuSO_4 com H_2 , se pode observar na Fig. 43 que a conversão para o Cu metálico é viável.

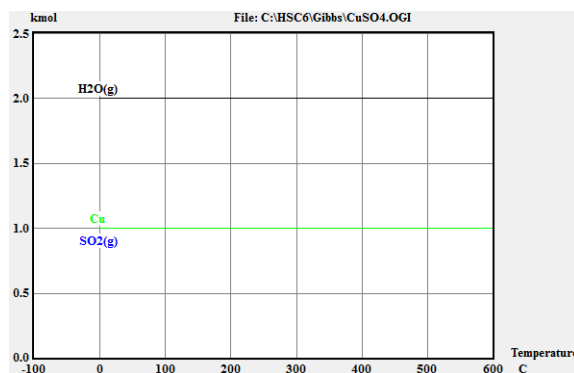


Figura 43. Diagrama de distribuição de espécies para a redução do CuSO_4



Mas se a redução for sem o agente redutor do H_2 , se pode observar, na Figura 44, que não ocorre a redução do Cu metálico.

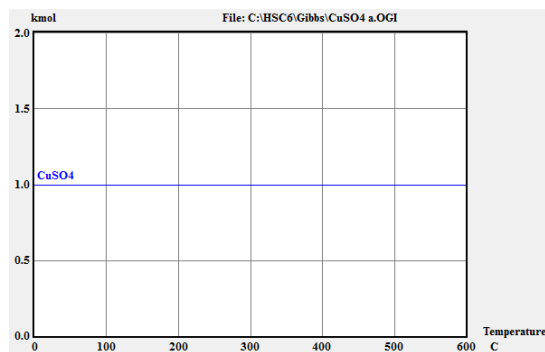


Figura 44. Diagrama de distribuição de espécies sem o agente redutor para o CuSO_4

Mediante o diagrama de Ellingham da Figura 45, se confirma a informação dos diagramas de distribuição, que a redução direta com o agente redutor de H_2 , é favorável em toda a faixa de temperatura até os $800\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente, sendo uma segunda confirmação da temperatura de redução dos precursores diretos e do CuO . Sendo mais favorável a redução de cobre na forma de CuSO_4 . Como se pode observar na Figura, ao apresentar energia livre negativa, mostra para todas as reações uma condição favorável para acontecer, para toda a faixa de temperatura apresentada.

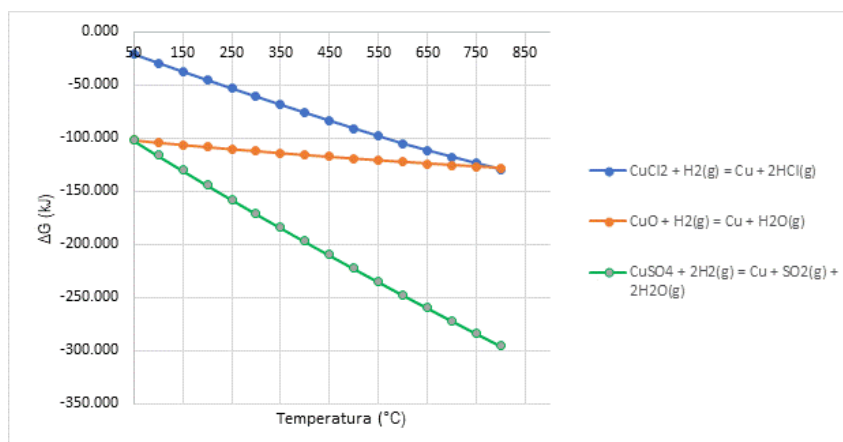


Figura 45. Energia livre vs temperatura dos precursores de cobre e do CuO .

4.3 Síntese do óxido de cobre (CuO)

Para a síntese dos recobrimentos foram utilizados os seguintes precursores, apresentados na Tabela 9.

Tabela 34. Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de cobre

Reagente	Fórmula	Origem	Pureza(%)
Sulfato de cobre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ISO FAR	98
Cloreto de cobre II	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ISO FAR	97
Hidróxido de sódio	NaOH	SIGMA ALDRICH	97

De cada precursor de cobre foi preparada uma solução 0.2 M, a síntese foi realizada em uma unidade experimental composta por um bequer de 250 ml, um termômetro, uma bureta, uma plaquinha aquecedora com controle de temperatura e agitador magnético (Figura 46). Um volume de 100 ml da solução do precursor foi aquecida até a temperatura de reação de 50°C, sugeridos por Rangel (2014), em agitação vigorosa foi adicionando-se 100 ml de uma solução de NaOH 1 M por gotejamento (5 ml/min), obtendo-se um pH fortemente básico na mistura (aproximadamente 14). Após a finalização do gotejamento a mistura foi mantida em vigorosa agitação por 30 min. na mesma temperatura. Essas mudanças de cores é devido a que o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Fig. 46c) é instável e vira para cor escuro quando atinge sua estabilidade em CuO (Figura 46e).

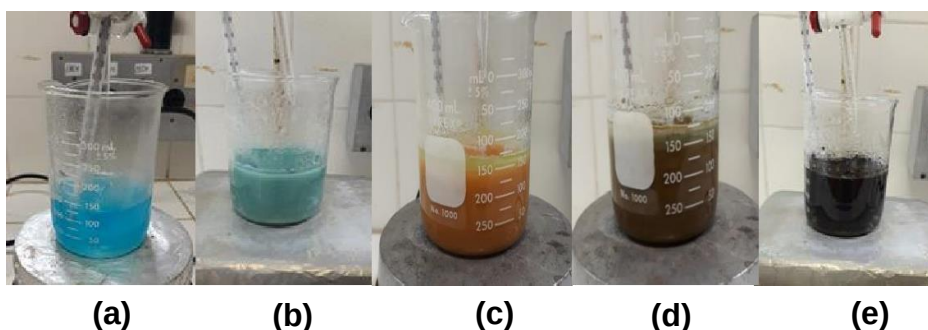


Figura 46. Passo a passo da síntese de CuO a partir de precursores de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Para cada um dos precursores considerados, as seguintes reações devem se fazer presentes, que indicam a formação direta do CuO . (RANGEL, W., M., 2014)



O produto precipitado de cada reação foi submetido ao processo de filtração a vácuo em funil de Büchner, com papel de filtro e kitassato, e secado em estufa da

Marca: SOLIDSTEEL e do Modelo: SSA, por 5 horas a 80 °C, finalmente o composto seco foi desaglomerado em um almofariz de ágata.

4.4 Síntese da membrana de poliimida PIR 003

Para o presente estudo se utilizaram dois tipos de poliimida, a poliimida PIR 003 e a fita kapton são poliimidas comerciais, só que no caso do PIR 003 deve ser fisicamente produzido por solventes. A poliimida PIR 003, foi adquirido por WJF Chemicals (China) e a fita Kapton providenciado pela marca YAHEA e modelo YH-PA, de procedência China.

Para a preparação das membranas, soluções foram preparadas contendo 0,125 g (2,5%), 0,375 g (7.5%), e 0,625 g (12.5%), da poliimida PIR 003, empregando-se uma balança modelo AY220 e marca Marte, em seguida, a poliimida é dissolvida em 5 ml de dimetilformamida (C_3H_7NO), um solvente de pureza ao 99.8%, adquirido de ISO FAR (indústria brasileira) em um bécher. A mistura foi transferida para um ultrassom, modelo Q1.8/40A, marca Eco sonics, por 3 horas em aquecimento, em seguida, mantida em agitação a 150 rpm por 24 hs, em um Shaker de Bancada, modelo CT-712 RNT, marca Cientec.

Após o período estabelecido, a solução é colocada em béchers, colocada no forno a 100 °C por 40 min, em atmosfera inerte (Ar = argônio) com uma vazão de 1,5 cm³/min, para posteriormente ser colocada sob placas de borosilicato e levada ao forno a 100 °C por 25 min, em atmosfera inerte (Ar) com uma vazão de 1,5 cm³/min (Escorihuela, S. 2018), e esfriada dentro do forno até temperatura ambiente, a fim de evitar uma captação de umidade do ambiente (Figura 47). Após, a membrana, já totalmente seca, é colocada num dessecador de pirex, para preservar a membrana e evitar a incorporação de umidade, a dimensão da membrana é de 2 cm x 4 cm.

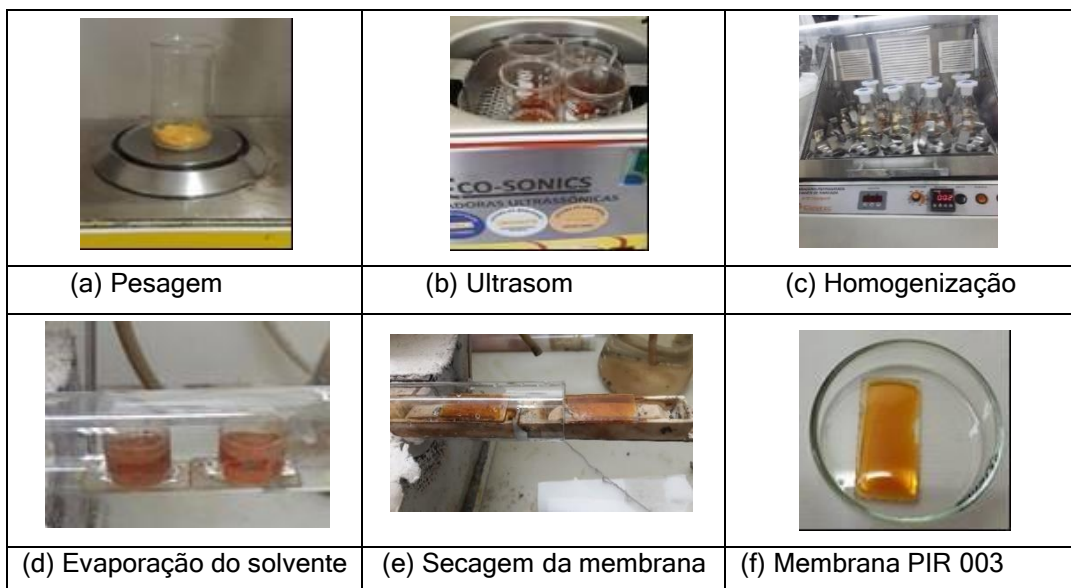


Figura 47 Processo de elaboração da membrana de poliimida PIR 003

É importante considerar algumas observações, a respeito do ajuste da temperatura, como se observa na Figura 48, a temperaturas acima de 280 °C aproximadamente começa a se degradar o polímero, o que indica que uma temperatura máxima de trabalho sem degradação está por abaixo dos 230 °C, e as dificuldades da captação de umidade, são mostradas na Figura 49.

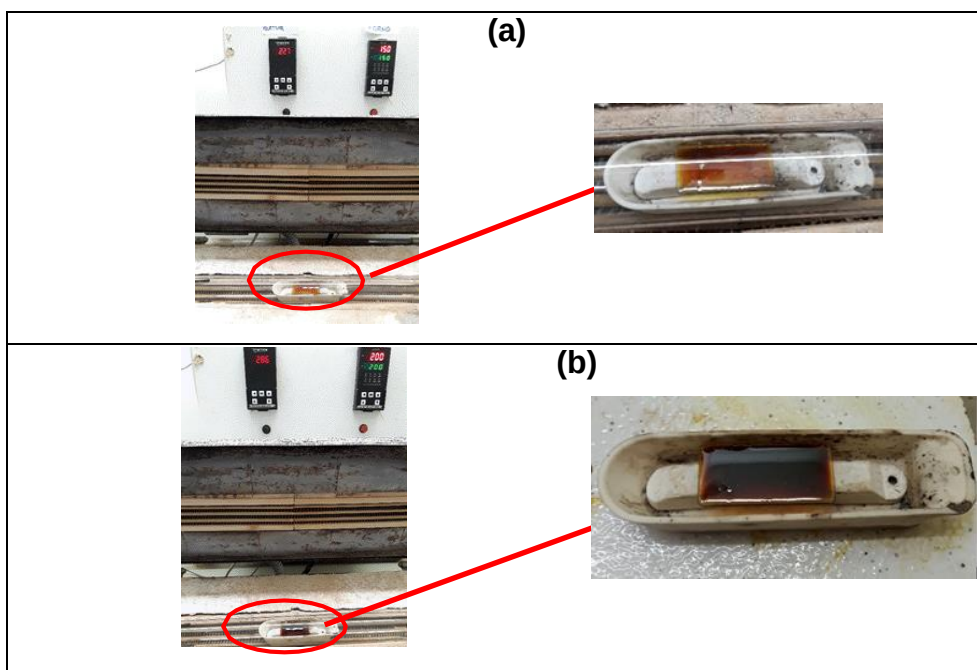


Figura 48. Temperaturas de elaboração de membrana (a) a 227 °C e (b) a 286 °C



Figura 49. Defeitos por um esfriamento errado das membranas

4.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Dentro das principais análises térmicas, estão a Termogravimetria (TGA), que mede mudanças de massa devido à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição, e a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), que acompanha processos físicos e químicos envolvendo variação de energia.

O análise do TGA, permite avaliar a temperatura de degradação da poliimida, mediante um conjunto de técnicas monitoradas em função do tempo e temperatura, medindo as mudanças de massa devido à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição. Os testes se realizaram num equipamento modelo STA JUPITER F449, da empresa NETZSCH, numa faixa de temperatura de 25 - 500 °C, com intervalos de 20 K/min e uma vazão de 20 ml N₂.

4.6 Funcionalização

Antes de se realizar a incorporação do óxido de cobre, deve-se realizar a ativação química (funcionalização) das membranas poliméricas estudadas. Para tal, os materiais apresentados na Tabela 10 foram empregados.

Tabela 35. Reagentes utilizados na funcionalização da poliimida PIR 003

Reagente	Fórmula	Origem	Pureza(%)
Cloreto de estanho II	$\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	ISO FAR	98
Cloreto de paládio	PdCl_2	ISO FAR	99
Nitrato de prata	AgNO_3	ISO FAR	99
Hipoclorito de sódio	NaClO	ISO FAR	4 – 6
Xileno	C_8H_{10}	ISO FAR	98,5
Tolueno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	ISO FAR	99,5
Ácido clorídico ao 37%	HCl	ISO FAR	36.5-38

4.6.1 Funcionalização com SnCl_2 e PdCl_2

As espécies de Sn^{+2} , têm forte afinidade química em relação aos grupos funcionais oxigenados e não apresenta afinidade química para funcionalidades nitrogenadas. Enquanto as espécies de Pd^{+2} têm forte afinidade química em relação às funcionalidades nitrogenadas, presentes nas superfícies de poliimida, gerando a formação de ligações covalentes C-N-Pd. (Charbonnier. M. Y., et al, 2003).

A redução do Pd^{+2} é melhorada devido à presença dos íons Sn^{+2} . De fato, uma reação redox acontece entre os íons de Sn^{+2} e Pd^{+2} , resultando de Pd^{+2} para Pd^0 e na formação de íons Sn^{+4} . Levando à formação de ligações covalentes de C-O-Sn (Pd).

Tomando-se por base os conhecimentos apresentados acima, as membranas foram submergidas por 3 min. em uma solução contendo 0,1 g/l de SnCl_2 e 0,1 ml/litro concentrado de HCl, enxaguando-os em água deionizada (passo de sensibilização). Após o contato com a solução de Sn, as membranas foram em seguida submergidas em uma solução contendo 0,2 g/litro de PdCl_2 e 3,5 ml / litro concentrado HCl (etapa de ativação). E também se funcionalizou com uma solução mais concentrada contendo 0,2 g/l de SnCl_2 e de 0,6 g/l PdCl_2 com a mesma diluição ácida do HCl.

4.6.2 Funcionalização com AgNO_3

Como uma alternativa de funcionalização tendo em vista que o PdCl_2 é um insumo de custo elevado, foi realizado o teste de funcionalização com AgNO_3 , preparando uma solução de 0,1 g/l de SnCl_2 e 0,1 ml/litro concentrado de HCl, enxaguando-os em água deionizada (passo de sensibilização). Logo, foi mergulhada em uma solução contendo 0,06 g/litro de AgNO_3 e 3,5 ml / litro concentrado HCl e enxaguamento (etapa de ativação). E também se funcionalizou com uma solução mais concentrada contendo 0,2 g/l de SnCl_2 e de 0,6 g/l AgNO_3 .

4.6.3 Funcionalização com NaClO

Awaja, F. et al. 2009, mostrou que a imersão de um polietileno de alta densidade em hipoclorito de sódio misturado com ácido incrementou a adesão superficial em polímeros. Utilizaram o XPS para mostrar que os átomos de cloro foram adicionados à superfície. Tomando por base tais resultados é que também se considerou essa funcionalização baseada em NaClO, se preparam soluções 50 ml/l, 150 ml/l e 300 ml/l, em um meio de HCl 0.2 M, as membranas de poliimida foram submergidas por 5 min de cada uma das concentrações.

4.6.4 Funcionalização com solventes

Os tratamentos químicos de superfícies visam criar novos grupos químicos funcionais (como grupos nitrogenados), na interface do polímero/metal submetidos à adesão. O aumento da energia de superfície polar, da superfície provoca o aumento das forças a nível molecular entre a resina polimérica e as partículas de CuO e, portanto, um aumento na força de adesão, do cobre com a superfície das membranas poliméricas.

Nessa pesquisa, toluene e xileno, solventes de reconhecida toxicidade, foram utilizados no pré-tratamento das membranas poliméricas estudadas., Tendo em vista a indução de mudanças químicas a nível molecular que poderiam favorecer a adesão do recobrimento de cobre na superfície dos polímeros (Awaja, F. et al. 2009). Para os testes de funcionalização baseado em solventes, se prepararam soluções com xileno e tolueno de 10% e 20% de cada um, em ambos casos foram misturados na matriz da poliimida com o solvente de dimetilformamida e misturada durante 12 horas, num Shaker de Bancada, modelo CT-712 RNT, marca Cientec. E posteriormente a elaboração da membrana mencionada no Item 5.3. Na Tabela 11, se mostra o resumo dos testes desenvolvidos das funcionalizações químicas por submersão, com ambos os precursores de cobre nas membranas de poliimidadas e fita kapton. A adição dos solventes xileno e tolueno só foi para a poliimida PIR 003.

Tabela 36. Testes desenvolvidos para a funcionalização das membranas tanto da poliimida PIR 003 como para a fita kapton

Teste	Funcionalização	Concentração
1	Sn/Pd	0.1 g/l e 0.2 g/l
2	Sn/Pd	0.2 g/l e 0.6 g/l
3	Sn/AgNO ₃	0.1 g/l e 0.06 g/l
4	Sn/AgNO ₃	0.2 g/l e 0.6 g/l
5	NaClO em 0.2M HCl	50 ml/l
6	NaClO em 0.2M HCl	150 ml/l
7	NaClO em 0.2M HCl	300 ml/l
8	Solv. (xileno e tolueno)	10%
9	Solv. (xileno e tolueno)	20%

4.7 Metodologia para determinar a energia de superfície

A medição direta da energia de superfície (SFE) no sólido não é possível, seu cálculo é baseado em medidas de ângulo de contato de líquidos depositados na superfíciesólida como é mostrado na Figura 50; na aplicação da equação de Young.

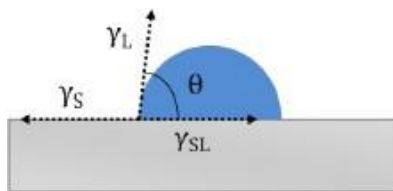


Figura 50. Esquema de uma gota de líquido mostrando as quantidades na equação de Young. (Schuster, J. M., et al., 2013)

E a equação de Young é:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (14)$$

Onde γ_L e γ_S são as SFE do líquido e sólido respectivamente, γ_{SL} é a energia interfacial sólido-líquido e θ é o ângulo de contato. Ambos, γ_L (tensão superficial experimental) e θ podem ser facilmente determinados, porém o valor de γ_{SL} deve ser conhecido para calcular γ_S . O método da média geométrica foi o que se utilizou no presente trabalho. (Schuster, J. M., et al., 2013)

4.7.1 Ângulo de contato

O ângulo de contato foi medido pelo método da gota séssil com uma micro-seringa, em um goniômetro do modelo Dataphysics e da marca Labcontrol, as fotos e medidas foram processadas com o software SCA20, o ângulo de contato em cada gota é o valor médio do ângulo medido nos lados esquerdo e direito da imagem da gota. Se realizaram três medidas de ângulo de contato, em diferente áreas de superfície para obter um resultado médio.

Para estimar a componente dispersiva apolar (γ_d) e polar (γ_p) da energia de superfície do sólido, é que se realizam as medições de ângulos de contato com líquidos apolares e polares. (Starostina, I. et al. 2014). Para o presente estudo se utilizou; água deionizada, que tem uma polaridade predominante; glicerol componente dispersivo ligeiramente e diiodometano, como um dispersivo predominante, para o caso da água destilada e do diiodometano o volume da gota foi de 1 μ l e do glycerol foi de 5 μ l, os dados na Tabela 12.

Tabela 37 Energia livre de superfície dos líquidos de teste e seus componentes ácido-base e dispersivos (adaptado a Starostina, I. et al. 2014).

Líquido de teste	γ_d (mJ/m ²)	γ_p (mJ/m ²)
Água	22.0	50.2
Glycerol	33.9	29.8
Diiodometano	49.8	2.4

Para obter valores corretos de SFE nas poliimidas e características de superfície ácido-base, é que primeiramente se traçaram curvas cinéticas de cada um dos líquidos, para avaliar seu comportamento sob a superfície. (Zenkiewicz, M., 2007), e observar sua estabilidade no tempo na superfície da poliimida (Figura 51), para o glycerol a estabilidade se apresenta no tempo de 2 min e para a água como se observa na Figura 52, apresenta estabilidade no início da medição.

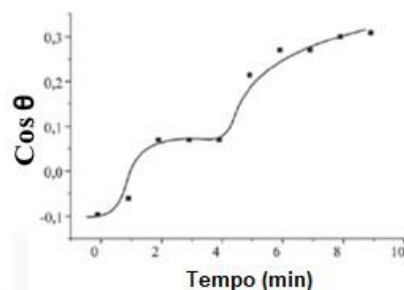


Figura 51. Coseno do ângulo de contato em função do tempo com o glycerol, adaptado de Starostina, I. et al. 2014.

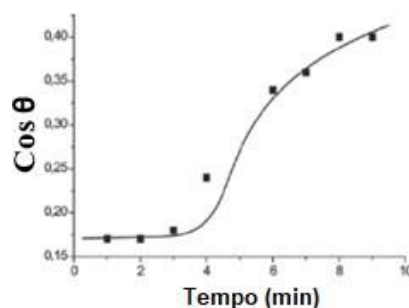


Figura 52. Coseno do ângulo de contato em função do tempo com a água, adaptado de Starostina, I. et al. 2014.

As medidas que se realizaram do ângulo de contato foram realizadas nas poliimidas PIR 003 e Fita kapton para observar se houve uma influência na diminuição de energia de superfície na adesão do cobre, depois de ter sido funcionalizadas.

4.8 Síntese do recobrimento poliimida-cobre

Tendo as poliimidas já funcionalizadas, para a síntese do recobrimento é colocado na poliimida PIR 003 e na fita kapton, 0,0240 g. de CuO em pó e para sua difusão homogênea põe-se 1 gota de água destilada (0,05 ml aprox.) e espalhado com uma espátula ao longo da membrana, posteriormente é colocado no forno a 200 °C num fluxo de 4.8 ml/s de Ar e de 6.5 ml/s de H₂ por 1 hora, seguidamente o recobrimento é esfriado num meio inerte de argônio de 4.8 ml/s até temperatura ambiente, para evitar sua re- oxidação. Na Figura 53, se mostra o esquema do processo de redução por H₂ as síntesis de recobrimentos poliimida-cobre.

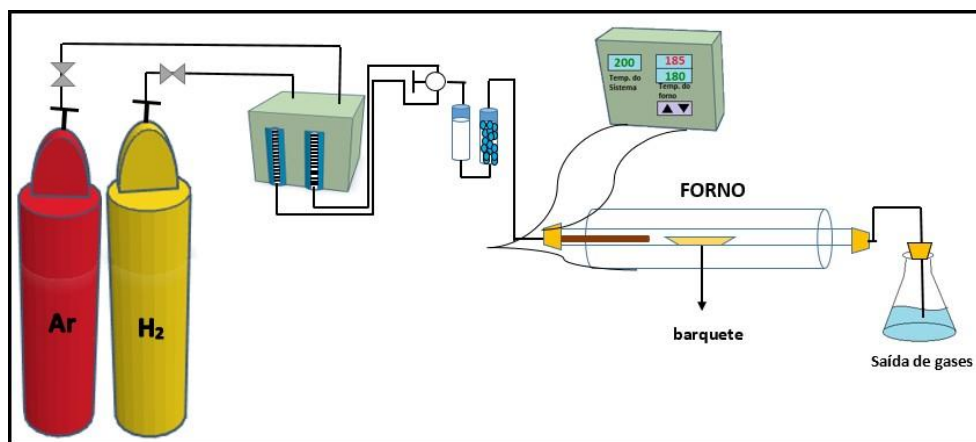


Figura 53. Esquema do Processo de redução por H₂ na síntesis de recobrimentos poliimida PIR-Cu.

A continuação o fluxograma das diferentes etapas que se desenvolveu para a síntese dos recobrimentos no caso da poliimida PIR 003. (Figura 54)

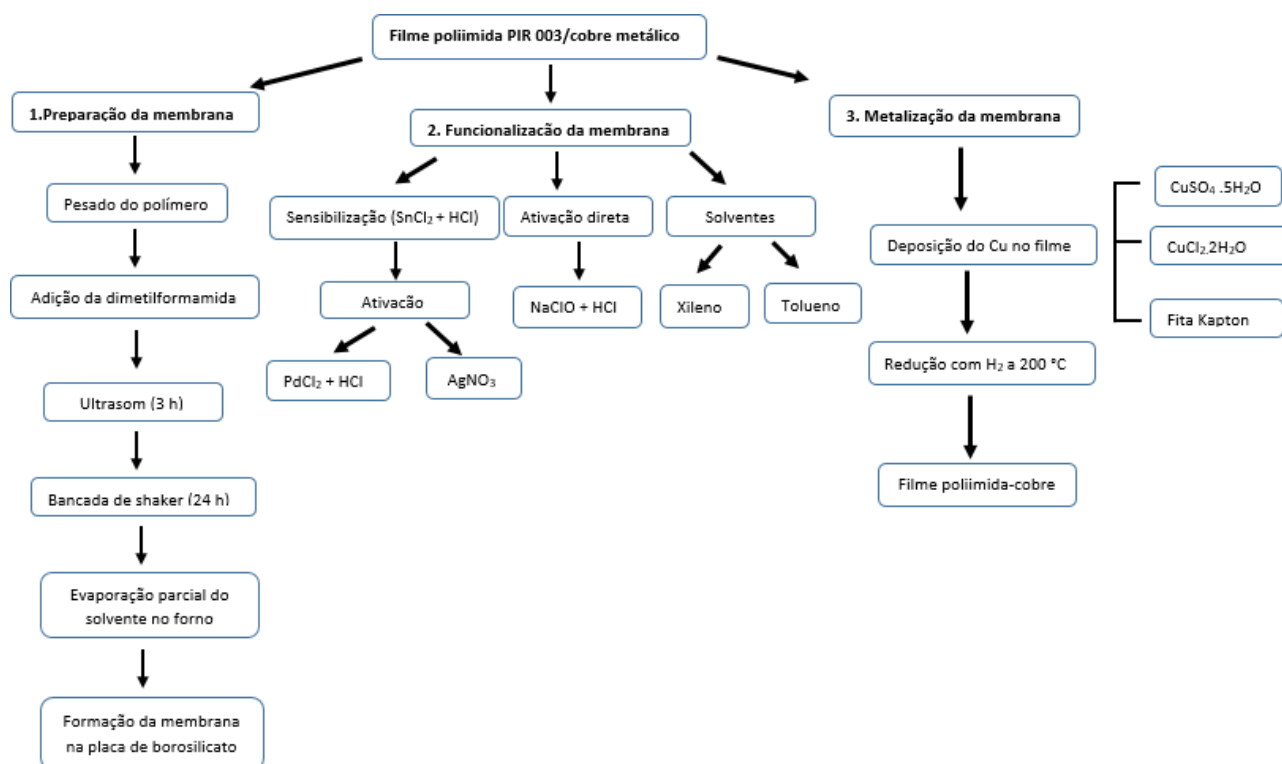


Figura 54. Fluxograma do processo da síntese do recobrimento poliimida -cobre

4.9 Caracterização

4.9.1 Análise do estereoscópio

Permite avaliar objetos que não são possíveis de estudar a olho nu, estereoscópio, aumenta de 10 a 50x, permitindo observar os defeitos das membranas no momento da secagem. As imagens serão medidas num equipamento modelo Stereo Discovery V8, marca Zeiss, no laboratório PUC-RIO.

4.9.2 FTIR das superfícies de poliimidas funcionalizadas

Medidas de FTIR foram realizadas tendo em vista a identificação dos principais grupos funcionais presentes nas macromoléculas contidas nas amostras de PIR – 003 e fita Kapton. Tal investigação é relevante, pois vai permitir avaliar se a presença de alguns grupos funcionais tem influência na adesão polímero/metal. O equipamento utilizado foi Modelo Spectrum Two, marca Perkin-Elmer, na PUC-RIO departamento de química.

4.9.3 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é de grande importância na determinação dos parâmetros estruturais dos materiais. Os raios X possuem comprimento de onda da mesma ordem que o diâmetro dos átomos nos materiais cristalinos, permitindo assim obter informação valiosa acerca destes materiais quando difratado. (RANGEL, W., M., 2014). A difração de raios-x é uma técnica que pode ser aplicada tanto em recobrimentos como em materiais policristalinos (difração do pó). A análise envolveu a quantificação das fases presentes (Método de Rietveld).(ANEXO 6).

Para o presente estudo se avaliou o DRX dos precursores dos recobrimentos ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), convertidos em CuO, para identificar a fase predominante, também se realizaram as medidas dos recobrimentos de poliimida PIR 003-cobre e dos recobrimentos da poliimida fita kapton-cobre para avaliar a influência da funcionalização das poliimidas frente à fase predominante de cobre metálico. O equipamento de difração de raios X, utilizado foi do modelo X'Pert PRO e da marca PANalytical, localizado no laboratório de difração do CBPF, os dados dos espectros do DRX, foram refinados com auxílio do Software Profex 4.0 (método Rietveld), e plotadas no software de OriginPro 2015. O ânodo utilizado é cobre com comprimento de onda de: $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, a posição de início é 20°C e do final é 100°C , o passo é $0,0250^\circ$ e o tempo de conteo foi de 2 min.

As medidas de tamanho de cristalito e cristalinidade, se realizaram a fim de comparar a relação entre elas junto com a espessura do recobrimento, nos diferentes tratamentos de funcionalidade na poliimida. Para o caso da cristalinidade, os dados foram processados com auxílio do software Origin Pro 2015. E para o caso dos tamanhos de cristalitos, a partir dos dados dos espectros de difração de raios X, e estimados para cada um dos recobrimentos por médio da equação de Scherrer:

$$D_{(hkl)} = \frac{m \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (15)$$

Onde: K é o fator de forma (0,94), λ o comprimento de onda de raio-X do Cu α (0.154056 nm), β é a largura à meia altura do pico (hkl) e θ o ângulo de difração. Os dados de β e θ tiveram que ser convertidos em radianos, e processados com auxílio do software X'Pert HighScore Plus.

4.9.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de feixe de elétrons em que o espalhamento de elétrons é usado para avaliar a imagem da topografia da superfície da amostra sob investigação e realizar análises químicas qualitativas e semiquantitativas dos elementos químicos presentes na região analisada. (Awaja, F. et al., 2009).

As imagens do MEV que foram realizadas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JSM-6510LV do fabricante Jeol, equipado com EDS, modelo Noran System 7, marca Thermo Scientific, e do Microscópio Eletrônico de Varredura de bancada TM3000 da HITACHI equipado com EDS (vai indicar a presença dos elementos químicos), ambos são pertencentes ao Centro de Microscopia da PUC-RIO, para obter a espessura das amostras, composição química elementar e morfologia dos recobrimentos, bem como a correta e contínua formação das camadas do recobrimento, realizando um corte transversal, o corte realizado foi direto com bisturi, com ponte diamante, se fez uma clivagem.

4.10 Testes de adesão

De acordo com ASTM D4541, D7234, ISO 4624 e outros, o PosiTest AT avalia a adesão (força de tração) de um revestimento, determinando a maior força de tração, que ele pode suportar antes de se desprender. A pressão é exibida em um LCD digital e representa a força de adesão do revestimento a o substrato. Pontos de ruptura, demonstrados por superfícies fraturadas, ocorrem ao longo do plano mais fraco dentro do sistema que consiste em *dolly* (dispositivo de carregamento, esboço), cola, revestimento camadas e substrato (Manual PosiTest AT Pull-Off Adhesion Tester, 2017), o equipamento utilizado é do modelo PosiTest At-A da marca Defelsko, realizado nos laboratórios do CEFET (Figura 55).

Os recobrimentos foram colados numa superfície de alumínio, os *dollys* que entraram em contato com o recobrimento tiveram que ser jateados, logo a superfície dos recobrimentos foram limpos com acetona (para eliminar qualquer tipo de impureza).



Figura 55. Testador de adesão Pull-Off para medir a adesão da poliimida com o cobre metálico

Para a colagem dos recobrimentos com os *dollys*, se utilizou uma resina de poliuretano, foram curadas por 24 horas para realizar o teste de adesão (Figura 56).



Figura 56. *Dollys* colados nos recobrimentos de poliimida-cobre (membranas funcionalizadas com Sn/Pd 0.1/0.2 g/l).

5

Discussão e resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos do desenho experimental, das avaliações termodinâmicas para a redução por $H_2(g)$ para o CuO, por estereoscópio da poliimida PIR 003 para determinar a melhor porcentagem de membrana, a avaliação da medida por termogravimetria da membrana, sínteses do CuO a partir dos precursores do $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, elaboração da membrana de poliimida PIR 003, avaliação por desenho de experimentos as variáveis influenciáveis na redução do cobre, da síntese da elaboração do recobrimento poliimida-cobre, a avaliação da influência da energia de superfície na adesão do cobre e finalmente as análises realizadas por: difração de raios X, FTIR e microscopia eletrônica de varredura e dos testes de adesão pelo método Pull – Off.

5.1 Desenho experimental

Os resultados da redução do cobre a partir do CuO para cada teste do planejamento são apresentados na Tabela 13, com três pontos centrais (testes 9, 10, 11).

Tabela 38. Planejamento experimental para a redução do cobre a partir do CuO

Teste	Temperatura (°C)	Fluxo (ml/s)	Tempo (min)	%Cu
1	240	6.5	20	67.3
2	240	6.5	5	65.3
3	240	2.5	20	10.2
4	240	2.5	5	6.3
5	120	6.5	20	6.3
6	120	6.5	5	3.9
7	120	2.5	20	5.8
8	120	2.5	5	0.0
9	180	4.5	10	78.0
10	180	4.5	10	71.4
11	180	4.5	10	77.1

5.1.1 Análise da variância com réplicas no ponto central

a) Média dos testes (exceto pontos centrais):

$$\bar{Y} = 20,62$$

b) Média dos pontos centrais:

$$\bar{y} = 75,51$$

Para o cálculo dos efeitos de cada tratamento se multiplica a transposta da matriz codificada (Tabela 2), pela matriz das respostas da variável dependente (turbidez). E para o cálculo da soma de quadrados dos efeitos de cada tratamento, se utiliza a Equação (16), (Ayres, Torres e Ponce, 2000).

$$SS_{xj} = \frac{[(X)^T(Y)]^2}{N} \quad (16)$$

Os resultados são apresentados na Tabela 39 (ANEXO 1).

A análise da variância se apresenta na Tabela 14, para a redução de cobre, determina os efeitos independentes e interações significativas, segundo as tabelas de Fischer, onde SS_{xj} é a soma dos quadrados nos componentes relativos aos fatores contemplados no modelo, g.l é graus de liberdade, MSS_{xj} é o quadrado do meio e o F_0 é a distribuição de Fisher. (Ayres, Torres e Ponce, 2000).

Tabela 39. Análise da variância da redução de cobre.

Fator	SS _{xj}	g.l	MSS _{xj}	F ₀
A	2214.8	1	2214.8	211.5
B	1816.5	1	1816.5	173.5
C	24.7	1	24.7	2.4
AB	1929.8	1	1929.8	184.3
AC	0.6	1	0.6	0.1
BC	3.6	1	3.6	0.3
ABC	0.3	1	0.3	0.0
Curvatura	6573.6	1	6573.6	627.9
Erro	20.9	2	10.5	
Total	12584.8	10		

Uma variável ou interação é significativa se a seguinte relação é cumprida se:

$$F_0 > F(\alpha, g_l, g_{le}) \quad (17)$$

Onde:

gl = graus de liberdade para efeitos de dois níveis

gle = graus de liberdade de erro

A partir de tabelas de distribuição de Fisher, onde $\alpha = 0,01$, $gl = 1$, $gle = 2$, para o análise da variância considerou-se, um nível de significância do 99% (significa que 99% dos intervalos de confiança observados têm o valor real do parâmetro), nas tabelas o valor de $F_{0.01}$ é 98.5, (ANEXO 2), os valores que se encontram sobre desse valor, são as variáveis significativas. Porém, pode-se observar na Tabela 13 que as variáveis significativas são: A (temperatura), B (fluxo), e a interação: AB (temperatura-fluxo), além disso, foi observado um efeito de curvatura, indicando que o modelo matemático se pode otimizar com um modelo quadrático.

5.1.2 Obtenção do modelo matemático para a redução do cobre

Com base nos resultados da análise de variância do desenho experimental, são 3 os efeitos (variáveis e interações), que apresentaram um valor P-value menor 0,05, indicando que são significativos para o processo de redução, com um nível de confiança do 95%.

O modelo matemático obtido é:

$$\hat{Y} = 20.62 + 16.64A + 15.07B + 15.53AB \quad (18)$$

5.1.3 Decodificação do modelo matemático para a redução de cobre

Para otimizar a porcentagem de conversão do cobre, pelo modelo Simplex é preciso realizar a decodificação do modelo. O modelo decodificado é:

Onde Y, representa a porcentagem de conversão do cobre metálico:

$$Y = 41.62 - 0.31A - 15.76B + 0.13AB \quad (19)$$

5.1.4 Otimização de parâmetros com o modelo Simplex

O modelo Simplex é utilizado para otimizar os parâmetros do modelo de primeira ordem, para o cálculo do parâmetro de otimização no maior %Cu foi realizado com o modelo decodificado, o objetivo desta otimização é ajustar os parâmetros do planejamento experimental para obter o maior porcentagem de cobre.

E tem-se que determinar o raio e o centro do desenho, o termo independente e os termos lineares, utilizando a equação 19. (ANEXO 3). Na Tabela 15, mostra-se os resultados dos 4 vértices do modelo Simplex com suas respectivas respostas de %Cu: (Ayres, Torres e Ponce, 2000)

Onde ZA, ZB, ZC são os vetores que definem as coordenadas do ponto refletido:

Tabela 40. Cálculo do primeiro vértice.

Teste	ZA	ZB	ZC	Y (% Cu)
1	210.0	5.1	0.0	35.1
2	150.0	5.1	0.0	14.1
3	180.0	3.3	0.0	11.4
4	180.0	4.5	0.0	20.2

Note-se na Tabela 15 a %Cu menor é do teste nº. 3, então deve-se encontrar o centro de gravidade para cada variável, como é apresentado na Tabela 16:

Tabela 41. Cálculo do primeiro centro de gravidade.

TESTE	ZA	ZB	Y (% Cu)
1	210.0	5.1	35.4
2	150.0	5.1	14.2
4	180.0	4.5	20.2
PROMEDIO	180.0	4.9	23.3

E logo deve-se encontrar o ponto de reflexão, ou seja, as coordenadas do novo vértice são: $Z_A^r = 180$; $Z_B^r = 6.46$

Substitui-se no modelo decodificado, e o vértice 6 simplex é adicionado na nova matriz, em conjunto com os vértices 1 e 4, como é mostrado na Tabela 17:

Tabela 42. Cálculo do vértice 6.

TESTE	ZA	ZB	Y (% Cu)
1	210.0	5.1	35.4
2	150.0	5.1	14.2
4	180.0	4.5	20.2
6	180.0	6.5	35.2

Note-se na Tabela 17 a %Cu menor é do teste nº. 2, então deve-se encontrar o centro de gravidade para cada variável, como é apresentado na Tabela 18:

Tabela 43. Cálculo do segundo centro de gravidade.

TESTE	ZA	ZB	Y (% Cu)
1	210.0	5.1	35.4
4	180.0	4.5	20.2
6	180.0	6.5	35.5
PROMEDIC	190.0	5.4	30.7

E logo deve-se encontrar o ponto de reflexão, ou seja, as coordenadas do novo vértice são: $Z_A^r = 230$; $Z_B^r = 5.63$

Os valores serão substituídos progressivamente no modelo decodificado, para ser adicionado o novo vértice e cálculos novos de centros de gravidade, até atingir um valor máximo de conversão de cobre metálico. (Anexo 4).

Como pode-se observar na Tabela 19, ao substituir-se no modelo decodificado, e o vértice 10 simplex é adicionada na nova matriz, em conjunto com os vértices 7 e 9, é atingida a otimização de parâmetros, numa temperatura aproximada de 274.81°C e com fluxo de 7 ml/s se obteve um %Cu de 95.6%, mas fica perto da temperatura de degradação da poliimida (300 °C), porém o melhor ajuste de otimização considerado dos parâmetros é em 233 °C e com um de fluxo de 7 ml/s, onde se obteve um %Cu de 71.3%, para efetuar a redução do óxido de cobre para cobre metálico nas membranas de poliimidadas.

Tabela 44. Cálculo do vértice 10

TESTE	ZA	ZB	Y (% Cu)
7	230	5.6	49.5
8	233.33	7.0	71.3
9	218.89	7.6	70.3
10	274.81	7.0	95.6

5.2. Síntese das membranas

5.2.1. Análise do estereoscópio

Como se pode observar na Figura 57 e 58, tanto na concentração de 2,5% e 12,5% respectivamente, as membranas apresentam defeitos na superfície como rachaduras e bolhas de ar principalmente. Isto é provavelmente devido que no caso da baixa

concentração por defeito ou escassa concentração de polímero e no caso da alta concentração por excesso de polímero, o que não deixou evaporar de um jeito uniforme o solvente, ficou preso formando essas bolhas de ar. O que não acontece com a membrana na concentração de 7,5%, (Figura 59), a qual mostra uma ótima uniformidade de superfície e foi a concentração que se utilizou para a síntese dos recobrimentos.

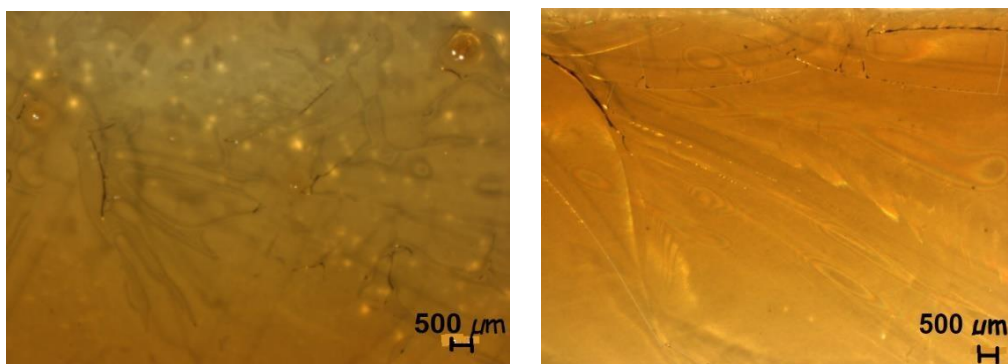


Figura 57. Imagens de estereoscópio de membrana de poliimida PIR 003 ao 2,5%

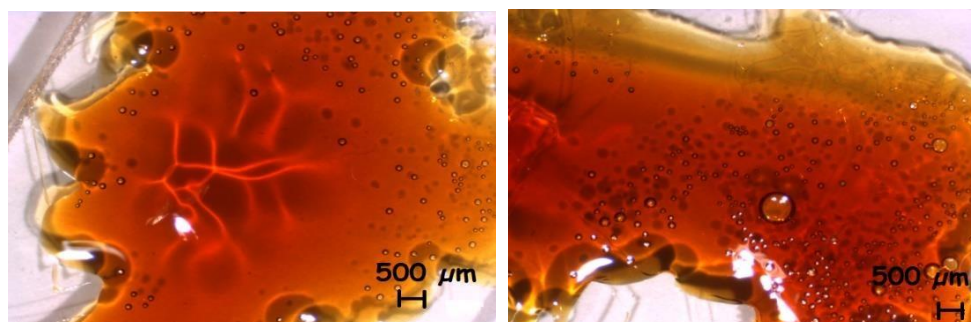


Figura 58. Imagens de estereoscópio de membrana de poliimida PIR 003 ao 12,5%

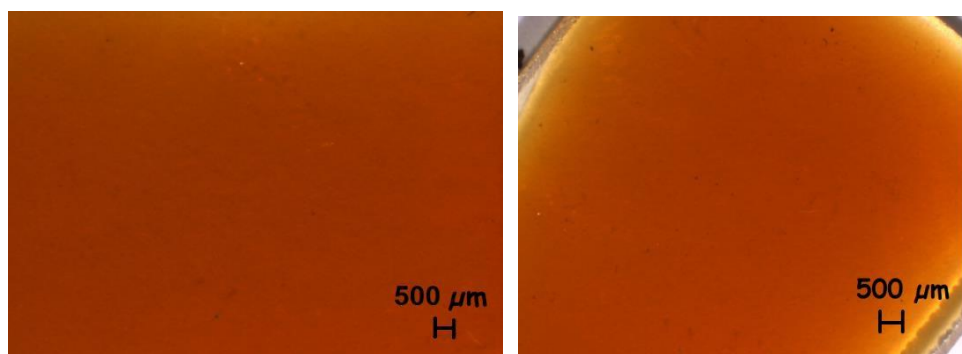


Figura 59. Imagens de estereoscópio de membrana de poliimida PIR 003 ao 7,5%

5.2.2 Análise do TGA

Na análise termogravimétrica, foi possível verificar a perda de massa de acordo com a temperatura e atmosfera. Na Figura 60, pode-se verificar o comportamento da poliimida PIR 003. Pela análise do termograma, na atmosfera de nitrogênio até 600 °C, a degradação da poliimida PIR 003, começou pertos dos 150 °C (cor vermelho) e a curva em verde indica perda de massa dos gases desenvolvidos são H₂O, CO, CO₂ e vários fragmentos de hidrocarbonetos. Uma quantidade substancial de CO₂ detectado durante a decomposição é devido à degradação dos grupos funcionais de carbonila do cristal líquido de poliimida (PRAMODA, T.S., et al. 1999). Esta análise indica uma boa estabilidade térmica, perto dos 150°C para trabalhar nas reduções de cobre sob o polímero de poliimida PIR 003.

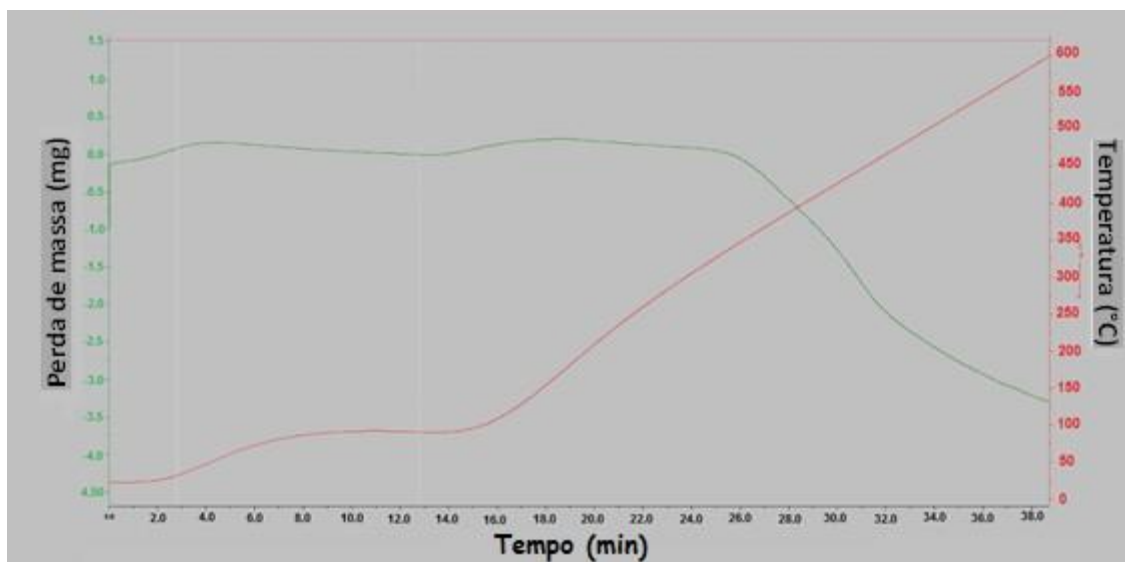


Figura 60. Análise do TGA do PIR 003

5.2.3 Espectroscopia no infravermelho das poliimidadas funcionalizadas

Na maioria dos compostos com ligações covalentes, orgânicos ou inorgânicos, ao ser iluminada com luz infravermelha na molécula, absorvem essa energia, fazendo que uma ligação se estire, chamada de vibração de estiramento, sendo excitadas para atingir um estado de maior energia. Essa faixa de energia corresponde à ordem de 8 a 40 kJ/mol. Mas apenas as ligações que têm um momento de dipolo, são capazes de absorver a radiação no infravermelho.

Este tipo de medida, fornece a informação estrutural da molécula (N-H, C-H, O-H, C-X, C=O, C-O, etc), e são encontradas em pequenas regiões do infravermelho vibracional, que

está em função da frequência que é inversamente proporcional ao número de onda (cm^{-1}) vs porcentagem de radiação transmitida (transmitância).

Na seguinte pesquisa foram realizadas as medidas do espectro de infravermelho da marca Perkin Elmer do modelo Spectrum Two, para a poliimida PIR 003 e da mesma com a superfície modificada com os solventes xileno e tolueno, e para fins comparativos se realizou a medida da fita kapton.

5.2.3.1 Espectro infravermelho do PIR 003

A poliimida PIR 003, é uma resina polimerizada sintética de bismaleimida, preparada pela condensação de diaminas aromáticas com anidrido maleico, sob condições de desidratação. Seus grupos funcionais característicos, como se pode observar na Figura 61, também se avaliou o espectro de FTIR da poliimida PIR 003 com a adição de solventes ao 10% (w/v) e ao 20% (w/v) nas Figuras 62 e 63 respectivamente e o FTIR da Fita kapton (Figura 64).

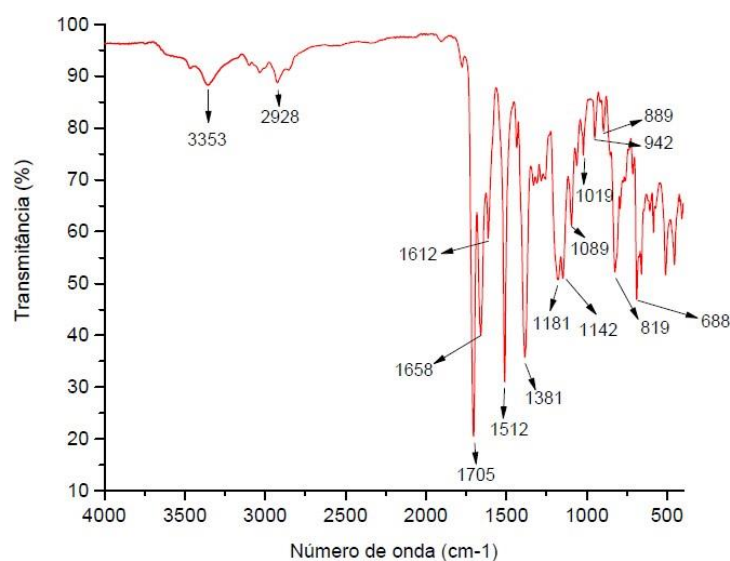


Figura 61. Espectro infravermelho da poliimida PIR 003

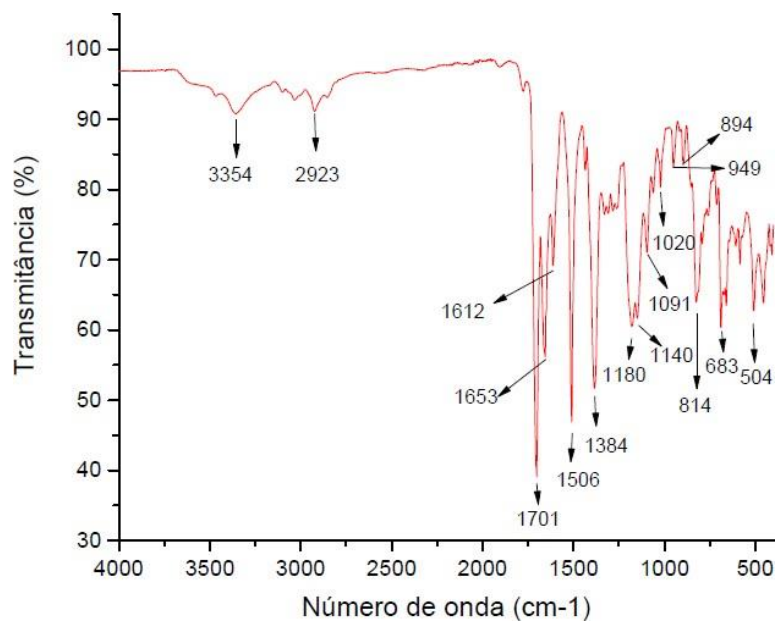


Figura 62. Espectro infravermelho da poliimida PIR 003 com solventes ao 10% (w/v)

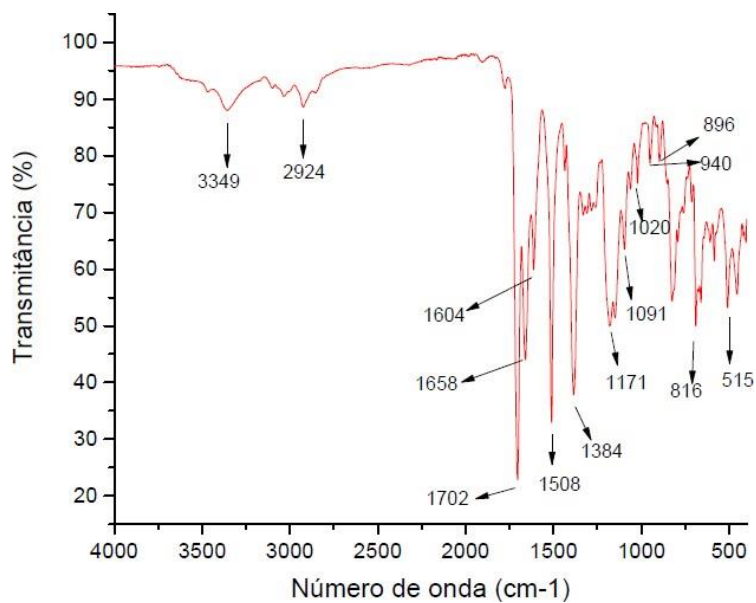


Figura 63. Espectro infravermelho da poliimida PIR 003 com solventes ao 20% (w/v)

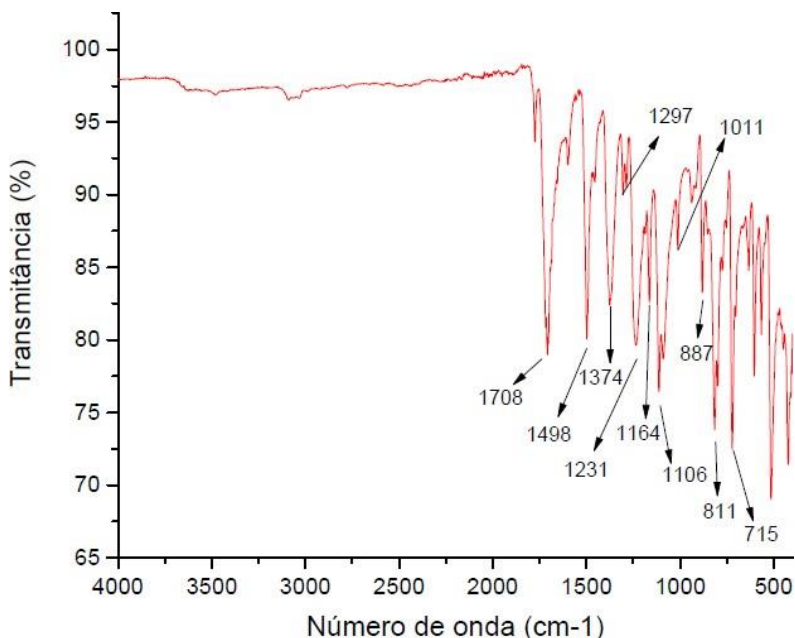


Figura 64. Espectro infravermelho da poliimida de Fita kapton

Na Tabela 25, estão descritos os grupos funcionais presentes na poliimida, do PIR e da fita kapton (Ver ANEXO 5), sendo o grupo principal em destaque do PIR 003, o estiramento de duas bandas N-H na faixa de 3349, 3353, 3354 cm⁻¹ de amidas e aminas não substituídas (primárias), R-CO-NH₂. A presença das aminas é o grupo favorável para a ligação do polímero com o cobre metálico (Pavia., D. L., et al. 2015).

5.2.4 Ângulo de contato

Como já foi mencionado por Starostina, I. et al. 2014, a adesão está relacionada aos fenômenos de superfície, que ocorrem espontaneamente da diminuição da energia superficial (a energia de Gibbs), onde essa adesão é estimada como o trabalho termodinâmico de adesão (W_a), na fronteira das duas fases que é feito pelas forças intermoleculares de natureza eletrostática (neste caso, forças atrativas), como resultado dessa formação de juntas adesivas, o valor da energia de superfície (SFE) diminui.

Esse trabalho termodinâmico de adesão (W_a), é determinado pela estimativa do ângulo de contato (θ). Tem por bibliografia vários métodos para determinar a energia de superfície, mas neste presente estudo se utilizou Métodos da Média Geométrica (GM). E o valor do SFE é composto de dois componentes, o componente van der Waals (contribuição dispersiva, d) e dos dipolos dos componente ácido-base de Lewis (contribuição polar, p). É que foram utilizados três líquidos para as medidas de energia de superfície das poliimidas

PIR 003 e fita kapton, água destilada, glycerol e diiodometano. (Schuster, J.M., et al., 2013). Como se pode observar na Figura 65, 66 e 67 se aplicaram gotas de líquidos durante 0-6 min. sobre a superfície da poliimida PIR 003, e as imagens foram capturadas a partir do momento em que foram aplicados, de água, glycerol e diiodometano, na Figura 65, das bolhas de água, se pode observar que a partir do tempo de 4 min., a bolha começa a ser absorvida, decrescendo, no caso do glycerol, na Figura 66, aparentemente mostra um comportamento homogêneo em manter-se as bolhas iguais no transcurso do tempo, e no caso do diiodometano, na Figura 67, apresenta uma aparência constante até o segundo minuto.

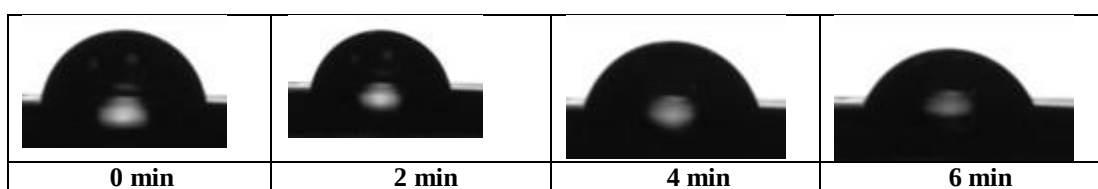


Figura 65. Gotas de água na superfície da poliimida PIR 003

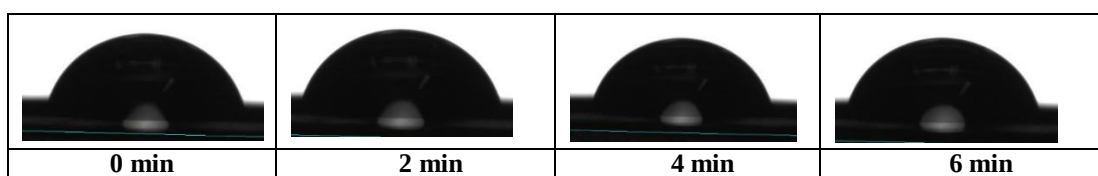


Figura 66. Gotas de glycerol na superfície da poliimida PIR 003

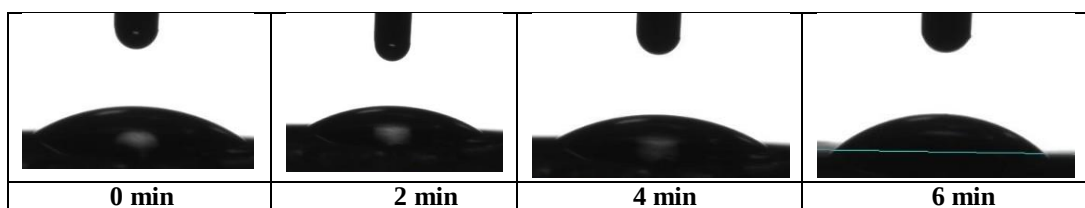


Figura 67. Gotas de diiodometano na superfície da poliimida PIR 003

Para avaliar de uma forma real o comportamento dos líquidos na poliimida PIR 003, se traçaram curvas cinéticas, para o caso da água na Figura 68, se pode observar que o intervalo de tempo em que a água é estável, se apresenta no intervalo de 0 a 1 min. no caso do glycerol, na Figura 69, no intervalo de 1 a 2 min. tem-se estabilidade de molhabilidade, e para o caso do diiodometano, na Figura 70, apresenta uma curva bimodalestabilidade regular a partir do 1.5 a 2.5 min. e é nesses intervalos de molhabilidade quase constante de tempo, é que foram medidos os ângulos de contato para calcular a energia de superfície para cada um dos líquidos na poliimida PIR 003.

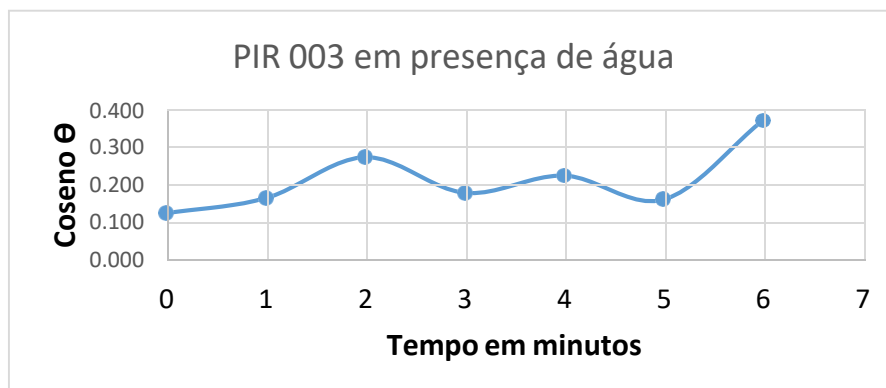


Figura 68. Coseno do ângulo de contato em função do tempo para a água

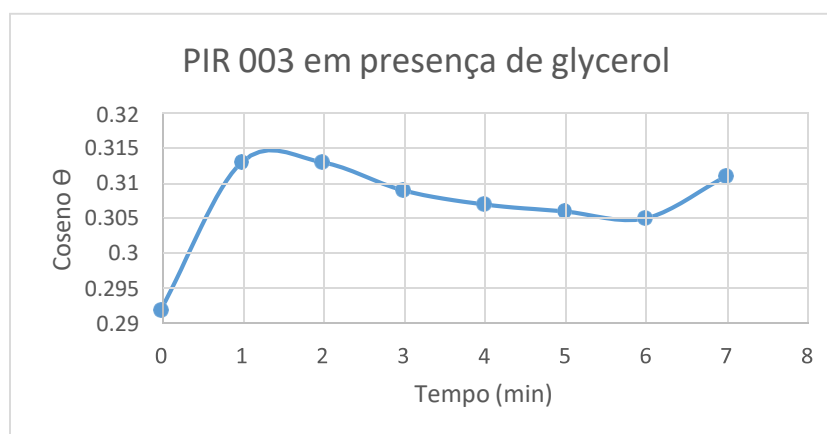


Figura 69. Coseno do ângulo de contato em função do tempo para o glycerol.

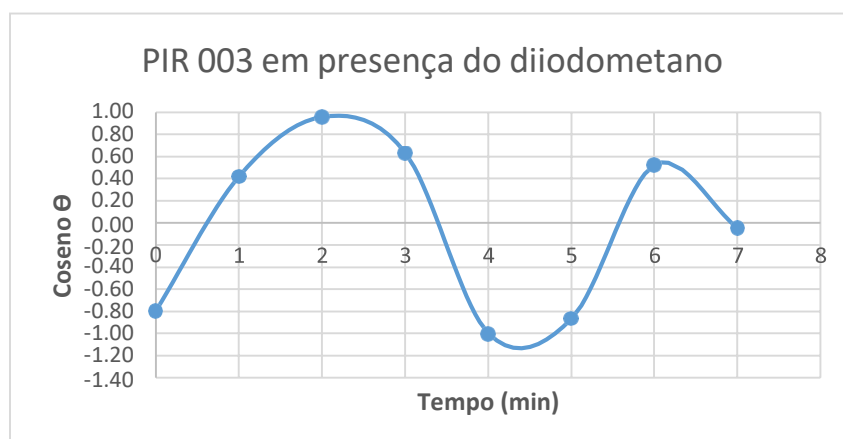


Figura 70. Coseno do ângulo de contato em função do tempo para o diiodometano.

Para o caso da fita kapton, como se pode observar na Fig. 71, 72 e 73, também se aplicaram gotas de líquidos durante 0-6 min., e as imagens foram capturadas a partir do momento em que foram aplicados, de água, glycerol e diiodometano, e nos 3 casos

aparentemente mostram um comportamento homogêneo em manter-se as bolhas iguais no transcurso do tempo, sendo uma confirmação visual da cinética avaliada acima.

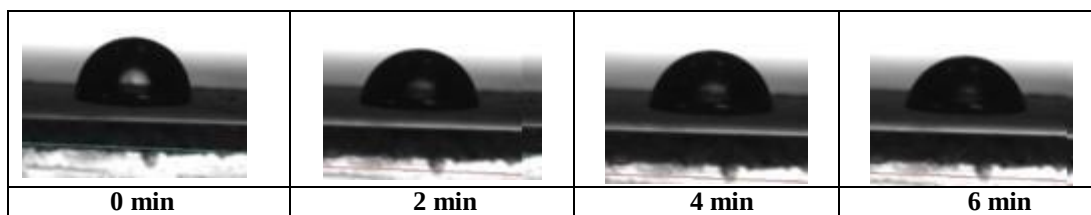


Figura 71. Gotas de água na superfície da poliimida de fita kapton



Figura 72. Gotas de glycerol na superfície da poliimida de fita kapton

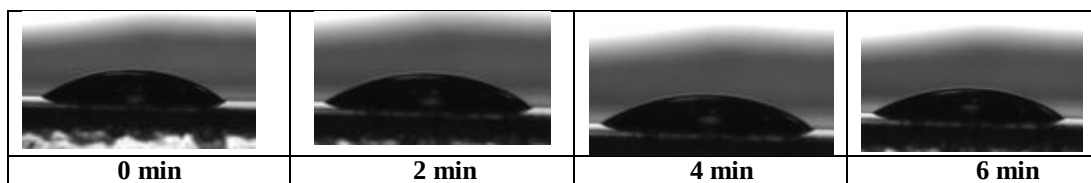


Figura 73. Gotas de diiodometano na superfície da poliimida de fita kapton

A cinética que apresenta o real comportamento dos líquidos na poliimida da fita kapton, é apresentado na Figura 74, para o caso da água, na qual o intervalo de tempo em que a água é estável, se apresenta no intervalo de 0 a 3 min., no caso do glycerol, na Figura 75, no intervalo a partir de 1 min., tem-se estabilidade de molhabilidade, e para o caso do diiodometano, na Figura 76, apresenta uma estabilidade regular de 0 a 1 min., e é nesses intervalos de molhabilidade quase constante de tempo, é que foram medidos os ângulos de contato para calcular a energia de superfície para cada um dos líquidos na poliimida de fita kapton.

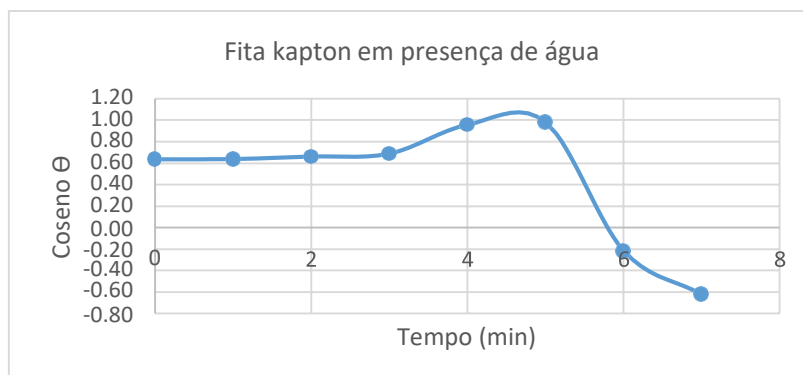


Figura 74. Coseno do ângulo de contato em função do tempo para a água

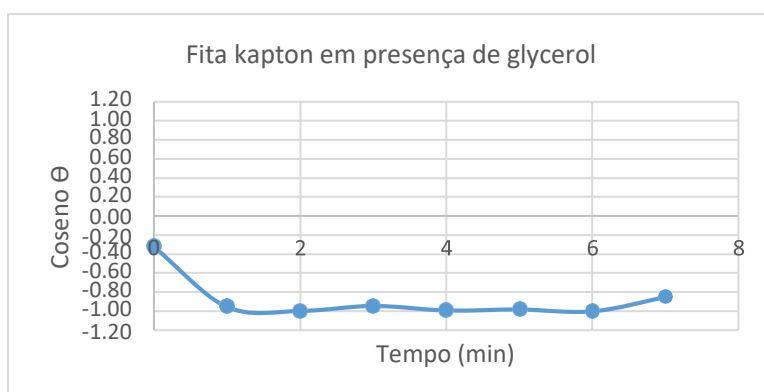


Figura 75. Coseno do ângulo de contato em função do tempo para o glycerol

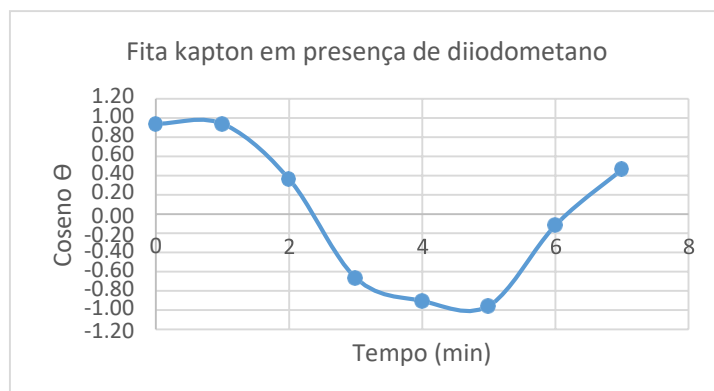


Figura 76. Coseno do ângulo de contato em função do tempo para o diiodometano

As medidas do ângulo de contato foram realizadas tanto na poliimida quanto do PIR 003 quanto da fita kapton, funcionalizadas, são listados na Tabela 20 e na Tabela 21, respectivamente. Estes resultados foram obtidos das medições de uma média de 3 gotas em cada amostra e mostrando um desvio padrão pequeno entre 0.5 e 2 graus para cada amostra.

Tabela 45. Medidas de ângulos de contato na poliimida PIR 003 para vários líquidos (em graus)

	Água destilada					Glycerol					Diiodometano				
	L1	L2	L3	$\bar{X}$	SD	L1	L2	L3	$\bar{X}$	SD	L1	L2	L3	$\bar{X}$	SD
Sem tratamento	80.0	77.5	77.6	78.4	1.4	87.5	87.5	88.4	87.8	0.5	25.6	28.9	30.2	28.2	2.4
Sn/Pd 0.1 0.2 (g/l)	91.7	92.7	92.9	92.8	0.6	81.9	81.3	80.9	80.1	0.5	45.7	43.7	43.4	42.8	1.3
Sn/Pd 0.2 0.6 (g/l)	84.5	85.1	85.2	85.1	0.4	76.9	78.2	78.3	78.2	0.8	42.2	41.1	40.5	40.8	0.7
Sn/Ag 0.1 0.06 (g/l)	94.9	94.6	94.8	91.7	0.2	79.1	79.4	79.7	79.6	0.3	39.2	37.6	36.1	36.8	1.3
Sn/Ag 0.2 0.6 (g/l)	92.8	92.8	90.7	91.8	1.2	77.9	76.0	76.6	76.3	1.0	39.5	38.8	37.8	38.3	0.7
NaClO ao 5%	74.5	76.8	72.0	74.4	2.4	71.3	70.4	69.8	70.1	0.8	32.0	33.7	30.7	32.2	1.2
NaClO ao 15%	78.2	77.9	78.7	78.3	0.4	72.3	68.2	70.0	69.1	2.1	37.5	34.1	28.8	31.4	3.7
NaClO ao 30%	80.7	81.7	82.3	82.0	0.8	79.1	80.5	78.8	79.6	0.9	46.1	45.4	47.3	46.4	0.8
Solvente ao 10%	92.0	91.0	91.6	92.0	0.5	82.9	83.9	83.1	82.5	0.6	46.2	45.0	44.5	45.7	0.8
Solvente ao 10% com S	89.9	89.5	89.5	89.5	0.2	76.7	78.1	77.1	79.5	1.2	40.3	44.0	44.5	44.2	2.0
Solvente ao 20%	92.8	93.0	92.3	92.3	0.3	81.5	81.7	80.3	81.7	0.7	40.2	37.5	36.8	36.8	1.6
Solvente ao 20% com S	89.2	89.2	89.4	89.3	0.1	78.9	79.7	78.9	79.3	0.4	37.7	36.0	35.5	35.7	1.0
L1, L2 e L3 = leituras						$\bar{X}$ = valor principal					SD = desvio padrão				

Tabela 46. Medidas de ângulos de contato na poliimida fita kapton para vários líquidos (em graus)

	Água destilada					Glycerol					Diiodometano				
	L1	L2	L3	$\bar{X}$	SD	L1	L2	L3	$\bar{X}$	SD	L1	L2	L3	$\bar{X}$	SD
Sem tratamento	96.5	99.5	99.4	99.4	1.5	71.9	72.0	71.8	71.9	0.1	36.9	37.8	36.8	37.4	0.5
Sn/Pd 0.1 0.2 (g/l)	98.2	98.3	97.8	98.0	0.2	80.5	80.7	80.0	80.4	0.3	43.9	42.0	42.1	42.0	1.0
Sn/Pd 0.2 0.6 (g/l)	92.9	91.8	91.7	91.7	0.6	71.4	71.7	73.1	72.4	0.8	34.3	34.8	34.2	34.5	0.3
Sn/Ag 0.1 0.06 (g/l)	91.8	93.1	93.6	93.3	0.8	78.0	78.1	79.5	78.8	0.7	43.7	41.3	36.4	38.8	3.2
Sn/Ag 0.2 0.6 (g/l)	87.8	86.6	86.4	86.5	0.7	75.1	73.4	74.3	73.8	0.7	42.7	45.7	40.1	42.9	2.3
NaClO ao 5%	86.6	87.7	86.4	87.0	0.6	71.2	71.0	69.5	70.3	0.8	38.5	39.5	37.2	38.3	0.9
NaClO ao 15%	87.1	87.0	85.6	86.3	0.7	73.5	72.7	72.0	73.1	0.6	42.8	42.7	41.5	42.1	0.6
NaClO ao 30%	89.4	91.0	92.2	91.6	1.2	79.4	79.2	77.9	78.7	0.7	48.9	50.5	52.8	51.6	1.6
L1, L2 e L3 = leituras						$\bar{X}$ = valor principal					SD = desvio padrão				

5.2.5 Energía de superfície das poliimidas funcionalizadas

Como já tem-se visto, a adesão está relacionada aos fenômenos de superfície, porque o resultado dessa formação de juntas adesivas, o valor da energia de superfície (SFE) diminui, por isso sua importância. As medidas dos ângulos de contato medidos para cada poliimida com os três líquidos, foram determinados para os cálculos da energia de superfície, as energias dispersivas e polares e foi utilizado para obter o melhor ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

Como se pode observar na Figura 77, se apresenta o gráfico das energias de superfícies dos diferentes tratamentos funcionalizados quimicamente nas membranas da poliimida PIR 003, pode-se observar que os tratamentos que deram uma diminuição notável de energia de superfície foram: Sn/Pd (0.2/0.6 g/l), Sn/Pd (0.1/0.2 g/l) e do NaClO ao 50 ml/l, e o que

deu uma maior energia de superfície com uma contribuição forte de componente polar foi com o tratamento com o solvente ao 20%.

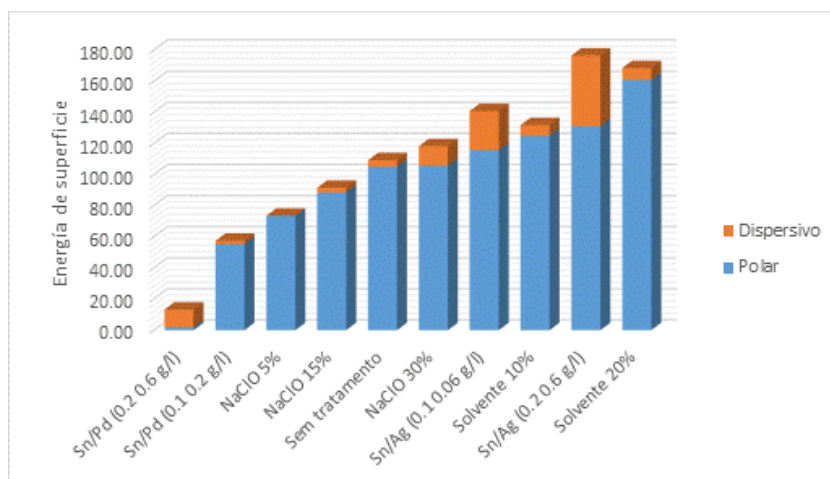


Figura 77. Energia de superfície dos diferentes tratamentos funcionalizados quimicamente nas membranas da poliimida PIR 003

Para o caso do tratamento das membranas funcionalizadas quimicamente na fita kapton, como se pode observar na Figura 78, no gráfico o tratamento que deu a única diminuição notável de energia de superfície foi com o tratamento de Sn/Pd (0.2/0.6 g/l), e os que deram uma maior energia de superfície com uma contribuição forte de componente polar foi com o tratamento Sn/Pd (0.1/0.2 g/l) e com o NaClO ao 300 ml/l.

Tanto na poliimida PIR 003 quanto na fita kapton o tratamento que produz uma redução notável foi com o Sn/Pd (0.2/0.6 g/l).

Finalmente, é interessante notar que tanto para a poliimida PIR 003, quanto no caso da fita kapton a funcionalização com Sn/Pd (0.2/0.6 g/L) está associada a maior redução da energia interfacial (polímero-metal). Tal tratamento, inclusive, já foi reportado como sendo relevante para membranas de poliimida, conforme discutido na revisão bibliográfica desta tese. (SCHUSTER, J.M., et al., 2013).

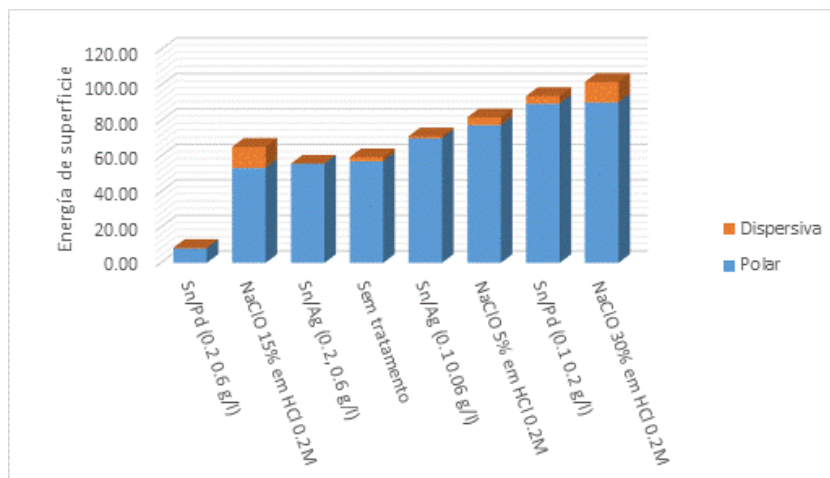


Figura 78. Energia de superfície dos diferentes tratamentos funcionalizados nas membranas da poliimida de fita kapton.

5.2.6 MEV para avaliar a superfície da polimiida PIR 003

Pela análise do MEV que foram realizadas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JSM-6510LV do fabricante Jeol, equipado com EDS, modelo Noran System 7, marca Thermo Scientific, se observa nas figuras 79, 80 e 81, se corrobora a presença de defeitos nas membranas tanto na concentração de 2,5% e 12,5% e uma uniformidade de superfície na concentração de 7,5%.

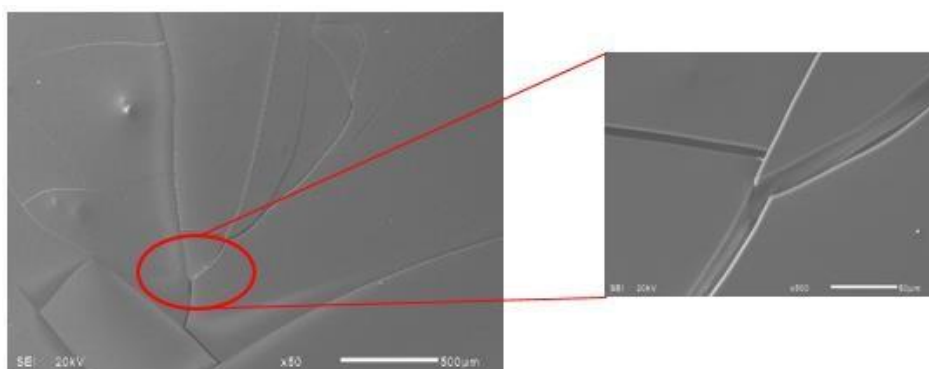


Figura 79. Imagem do MEV Membrana de poliimida PIR 003 ao 2,5%, em escala x50.

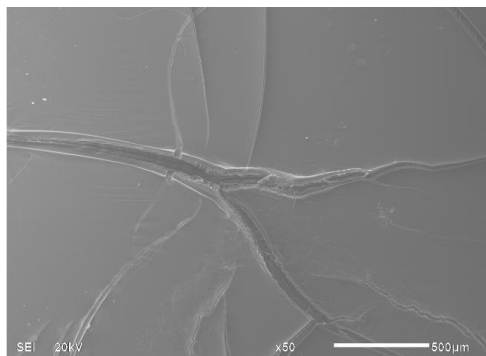


Figura 80. Imagem do MEV Membrana de poliimida PIR 003 ao 12,5%, em escala x50.

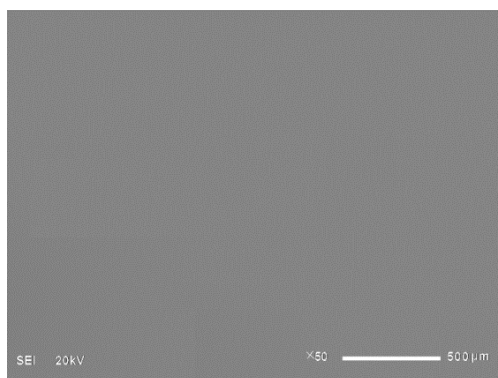


Figura 81. Imagem do MEV Membrana de poliimida PIR 003 ao 7,5%, em escala x50.

5.2.7 Análise do EDS

E finalmente pelo análise do EDS em mapa, se pode observar a presença tanto do Pd quanto do Sn, depois da ativação do polímero, indicando que o Pd teve afinidade química com os grupos nitrogenados da poliimida em presença do Sn. (Figura 82), verificado pelo espectro do mapeamento do recobrimento (Figura 83).

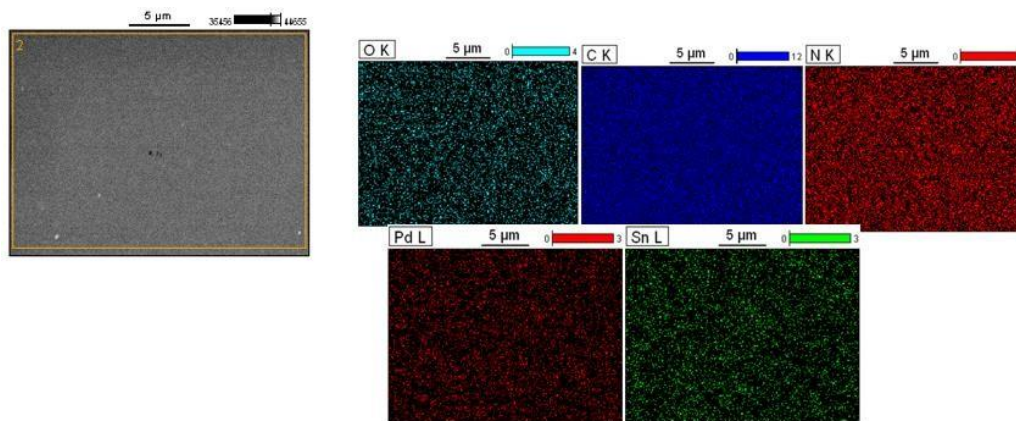


Figura 82. EDS da membrana ativada com Sn e Pd da poliimida PIR 003

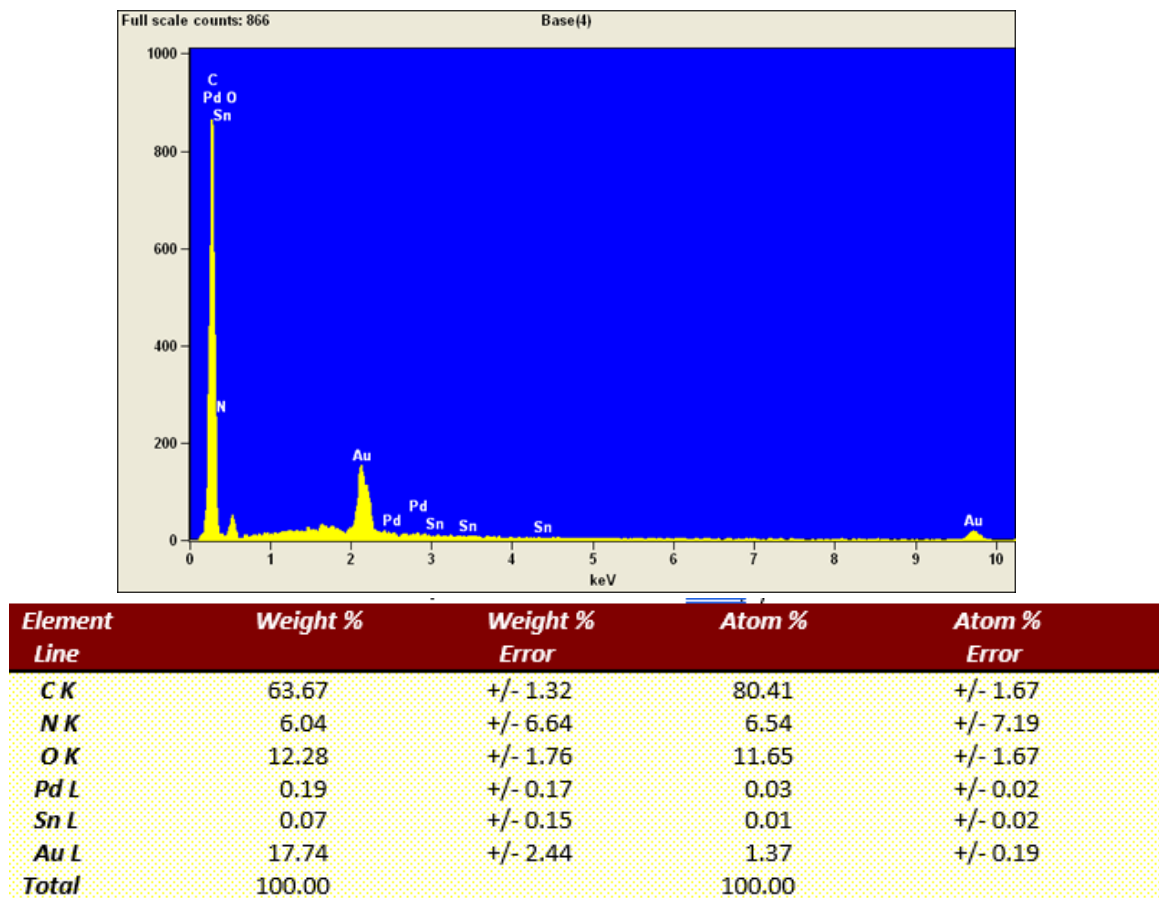


Figura 83. Espectro da membrana ativada com Sn e Pd da poliimida PIR 003

5.3 Caracterização dos precursores do recobrimento (CuO)

5.3.1. DRX do CuO de cada um dos precursores

Por um processo de precipitação em meio básico já comentada na parte da metodologia, é que se obteve na forma de óxido de cobre de cada um dos precursores de cobre, na Figura 84 e 85, se pode observar seus respectivos espectros de DRX do precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e do $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em ambos casos, a intensidade predominante é do CuO e de traças da fase de Cu_2O . O resíduo quase constante, mostra que o valor calculado pelo refinamento do método de Rietveld foi satisfatório.

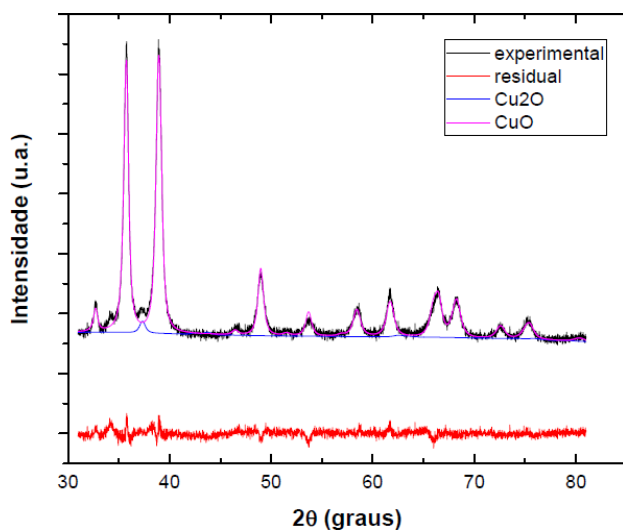


Figura 84. Espectro de DRX do CuO utilizando o precursor de CuSO_4

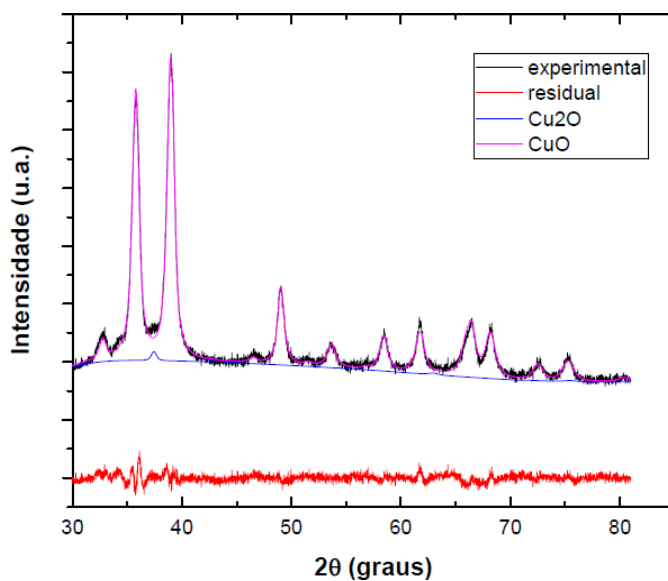


Figura 85. Espectro de DRX do CuO utilizando o precursor de CuCl

A Figura 86, mostra de forma quantitativa, os percentuais dos dois tipos de óxidos, do espectro do DRX, utilizados para os testes dos recobrimentos polímero-Cu, sendo que na forma sintetizado na forma de pó é o CuO , e no processo de redução por H_2 é da forma de Cu_2O , como se poderá visualizar mais na frente.

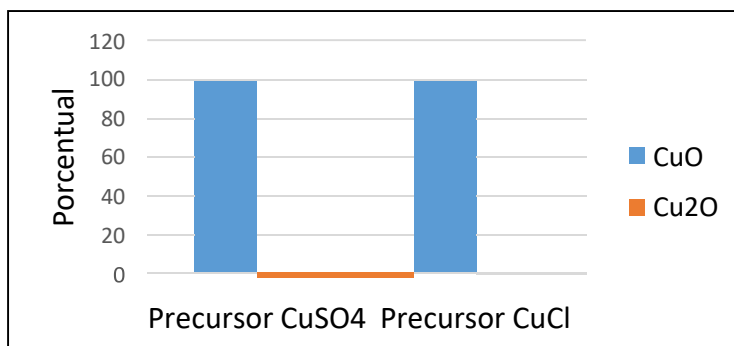


Figura 86. Fases presentes do óxido de cobre de cada precursor.

5.3.2 MEV das partículas do CuO com o precursor do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Nas Figuras 87 e 88, se observa as partículas de CuO provenientes do precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidos por precipitação alcalina, se pode observar que apresentam uma forma de agulhinhas finas aglomeradas. Tem em sua composição a presença de Cu e O indicando que é um óxido de cobre e é verificado na Figura 89 com o espectro.

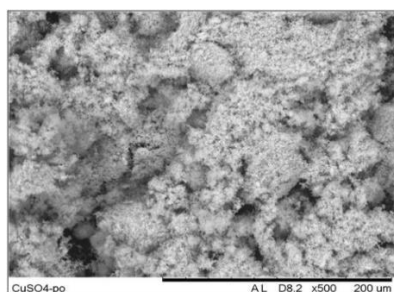


Figura 87. MEV do CuO com o precursor de CuSO_4 x500

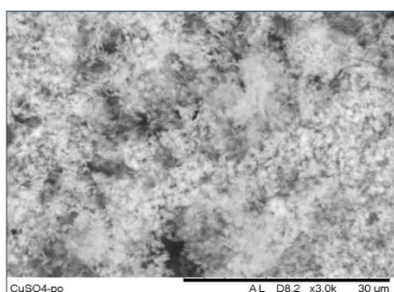


Figura 88. MEV do CuO com o precursor de CuSO_4 x3000

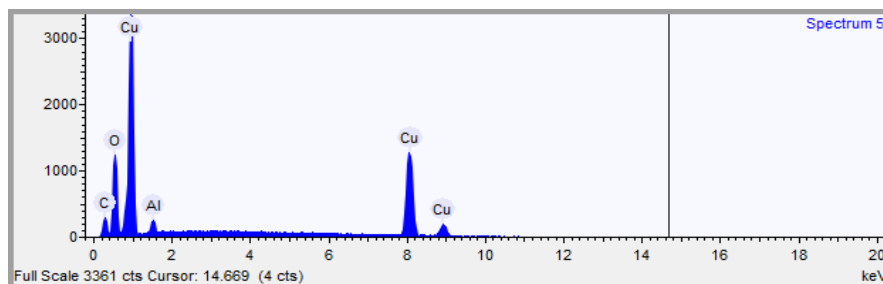


Figura 89. Espectro do MEV do CuO com o precursor de CuSO_4

5.3.3 MEV das partículas do CuO com o precursor do $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Para o caso do MEV do CuO com o precursor de CuCl a morfologia é bem diferente, como se pode observar nas Figura 90 e 91, tem uma conformação mais homogênea e apresenta uma estrutura arredondada e também tem em sua composição a presença de Cu e O indicando que é um óxido de cobre o qual é verificado no espectro da Figura 92,

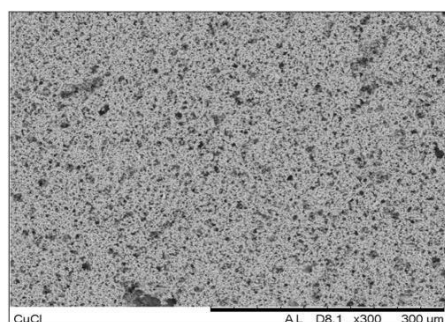


Figura 90. MEV do CuO com o precursor de CuCl x300

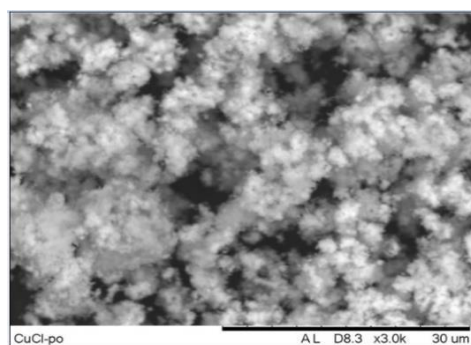


Figura 91. MEV do CuO com o precursor de CuCl x3000

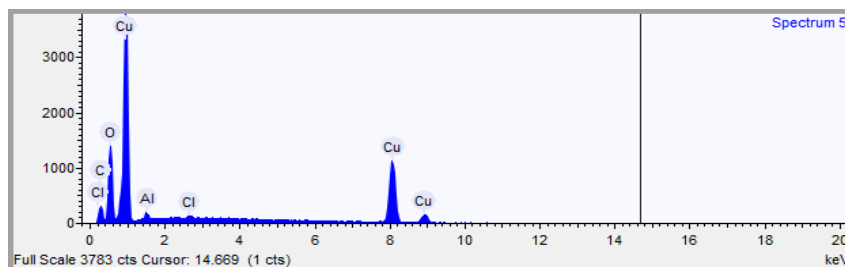


Figura 92. Espectro do MEV do CuO com o precursor de CuCl

5.4 Síntese do recobrimento poliimida-cobre

Como se pode observar na Figura 93, logo de obtida o recobrimento se pode observar que a camada ligada ao recobrimento se deu a conversão do cobre metálico e a camada do exterior não é possível em se converter em cobre metálico e fica como óxido de cobre.

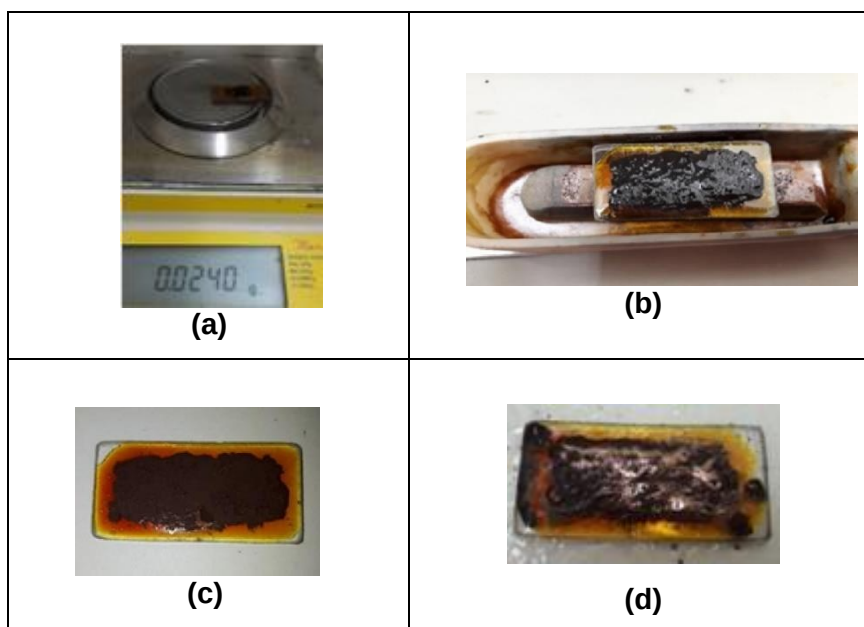


Figura 93. Esquema de elaboração do recobrimento poliimida PIR 003-cobre (a) pesagem da amostra, (b) polpa de CuO colocado na membrana, (c) recobrimento finalizado, (d) presença da camada de cobre metálico ligada à membrana.

Como se pode observar na Figura 94, os recobrimentos sintetizados na poliimida de fita kapton, depois da redução, houve escassa adesão notável do cobre na membrana, pela descasca que se pode observar, foi quase imediato depois de ter sido reduzido o CuO a Cu, mesmo funcionalizando quimicamente as membranas previamente.

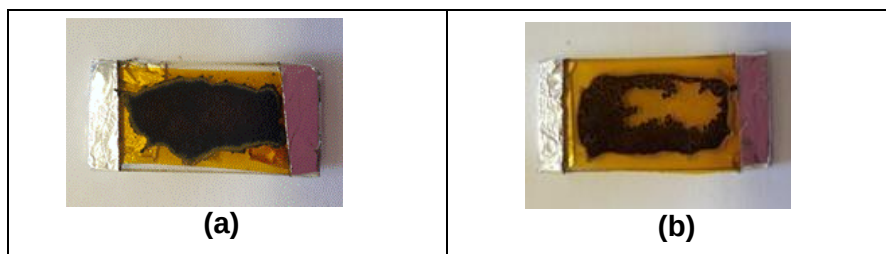


Figura 94. Esquema do recobrimento poliimida (a) recobrimento finalizado, (b) deficiente adesão do cobre ligado à membrana.

A continuação se mostram as figuras 95, 96, 97 e 98, dos recobrimentos sintetizados segundo cada precursor de CuO , tipo de poliimida e funcionalização.

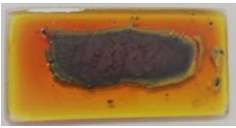
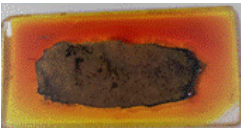
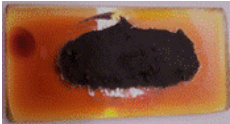
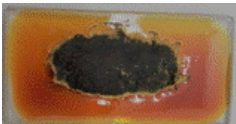
	
Recobrimento (Sn (0.1 g/l) e Pd (0.2 g/l))	Recobrimento (Sn (0.2 g/l) e Pd (0.6 g/l))
	
Recobrimento (Sn (0.1 g/l) e Ag (0.06 g/l))	Recobrimento (Sn (0.2 g/l) e Ag (0.6 g/l))
	
Recobrimento (NaClO 50 ml/l em HCl 0.2 M)	Recobrimento (NaClO 150 ml/l, em HCl 0.2 M)
	
Recobrimento (NaClO 30 ml/l em HCl 0.2 M)	Recobrimento sem funcionalização
	
Recobrimento (Solventes (xileno e tolueno) ao 10%)	Recobrimento (Solventes (xileno e tolueno) ao 20%)

Figura 95. Recobrimentos de poliimida PIR 003-cobre (com o precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

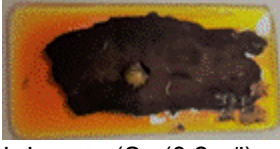
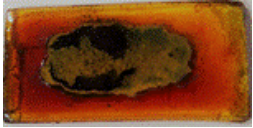
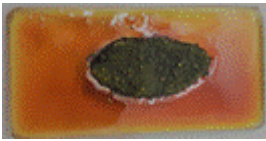
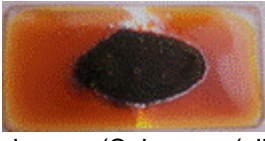
	
Recobrimento (Sn (0.1 g/l) e Pd (0.2 g/l))	Recobrimento (Sn (0.2 g/l) e Pd (0.6 g/l))
	
Recobrimento (Sn (0.1 g/l) e Ag (0.06 g/l))	Recobrimento (Sn (0.2 g/l) e Ag (0.6 g/l))
	
Recobrimento (NaClO 50 ml/l em HCl 0.2 M)	Recobrimento (NaClO 150 ml/l em HCl 0.2 M)
	
Recobrimento (NaClO 30 ml/l em HCl 0.2 M)	Recobrimento sem funcionalização
	
Recobrimento (Solventes (xileno e tolueno) ao 10%)	Recobrimento (Solventes (xileno e tolueno) ao 20%)

Figura 96. Recobrimentos de poliimida PIR 003-cobre (com o precursor de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

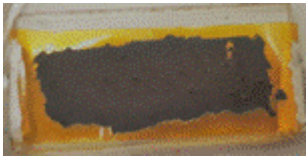
	
	
	
	

Figura 97. Recobrimentos de poliimida Fita kapton-cobre (com o precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

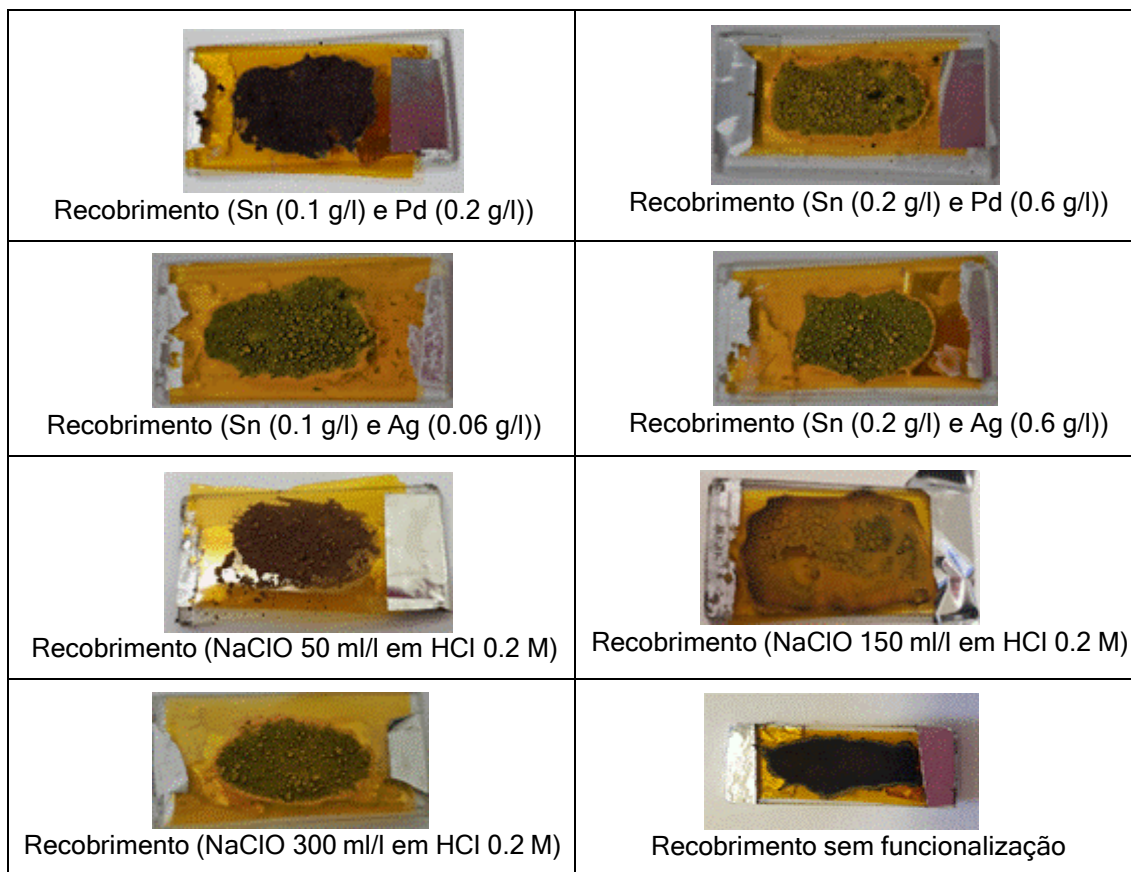


Figura 98. Recobrimentos de poliimida Fita kapton-cobre (com o precursor de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

5.4.1 DRX dos recobrimentos polímero-Cu em poliimida PIR 003

Nas seguintes Figuras as estruturas apresentam reflexões de Bragg nos seguintes ângulos: $2\theta = 43.3^\circ$, 50.3° , 74.1° e 90° a qual identifica os planos cristalinos do Cu° . E a estrutura que apresenta reflexões de Bragg nos seguintes ângulos: $2\theta = 36.2^\circ$, 42.3° , 61.4° e 73.8° , identifica os planos cristalinos do Cu_2O . As quais se apresentam, para cada uns dos tratamentos de funcionalização na membrana com PIR 003, sendo 3 os tratamentos de funcionalização (Sn/Pd, Sn/Ag e NaClO) em diferentes concentrações, e também houve um tratamento de modificação de superfície utilizando solventes já descritos na metodologia.

Para o caso da Figura 99, o espectro de DRX, o precursor utilizado foi o CuSO_4 , para fins comparativos se realizou a medida do DRX, da redução do CuO sem funcionalização, onde mostra um pico ligeiramente visível da presença de Cu metálico na posição de $2\theta = 43.3$, enquanto que os picos referentes ao Cu dos tratamentos de Sn/Pd nessa mesma posição do pico estão claramente definidos e representando o pico maior

para o tratamento de Sn/Pd em 0.1/0.2 g/l. Já no caso do tratamento com o Sn/Ag dos picos referentes ao Cu também estão bem definidos, só que a intensidade é maior no caso do tratamento de Sn/Ag em 0.1/0.06 g/l, e diminuindo a intensidade para o caso do tratamento de Sn/Ag em 0.2/0.6 g/l, no caso com o tratamento de NaClO, apresentam comportamentos diferentes nos 3 casos, sendo com o tratamento de NaClO ao 50 ml/l o que representa maior intensidade do pico referente ao Cu metálico na posição de $2\theta = 43.3$, com o tratamento de NaClO ao 150 ml/l a intensidade nesse mesmo pico é menor e com o tratamento de NaClO ao 300 ml/l verificou-se a presença marcante referente ao Cu_2O na posição de $2\theta = 36.2^\circ$, mostrando que a redução foi incompleta e é um óxido termodinamicamente mais estável do que o CuO, e tendo uma diminuição da intensidade do pico na presença da fase de Cu no pico de $2\theta = 43.3^\circ$. (Ramos, M. C., 2014).

E finalmente, com os tratamentos de modificação de superfície utilizando solventes, tem uma notória diferença respeito ao tratamento com o solvente ao 10%, onde mostra os picos claros referentes ao Cu nas 4 posições de $2\theta = 43.3^\circ$, 50.3° , 74.1° e 90° , enquanto que com o tratamento com o solvente ao 20%, a intensidade do pico da fase de Cu é diminuída.

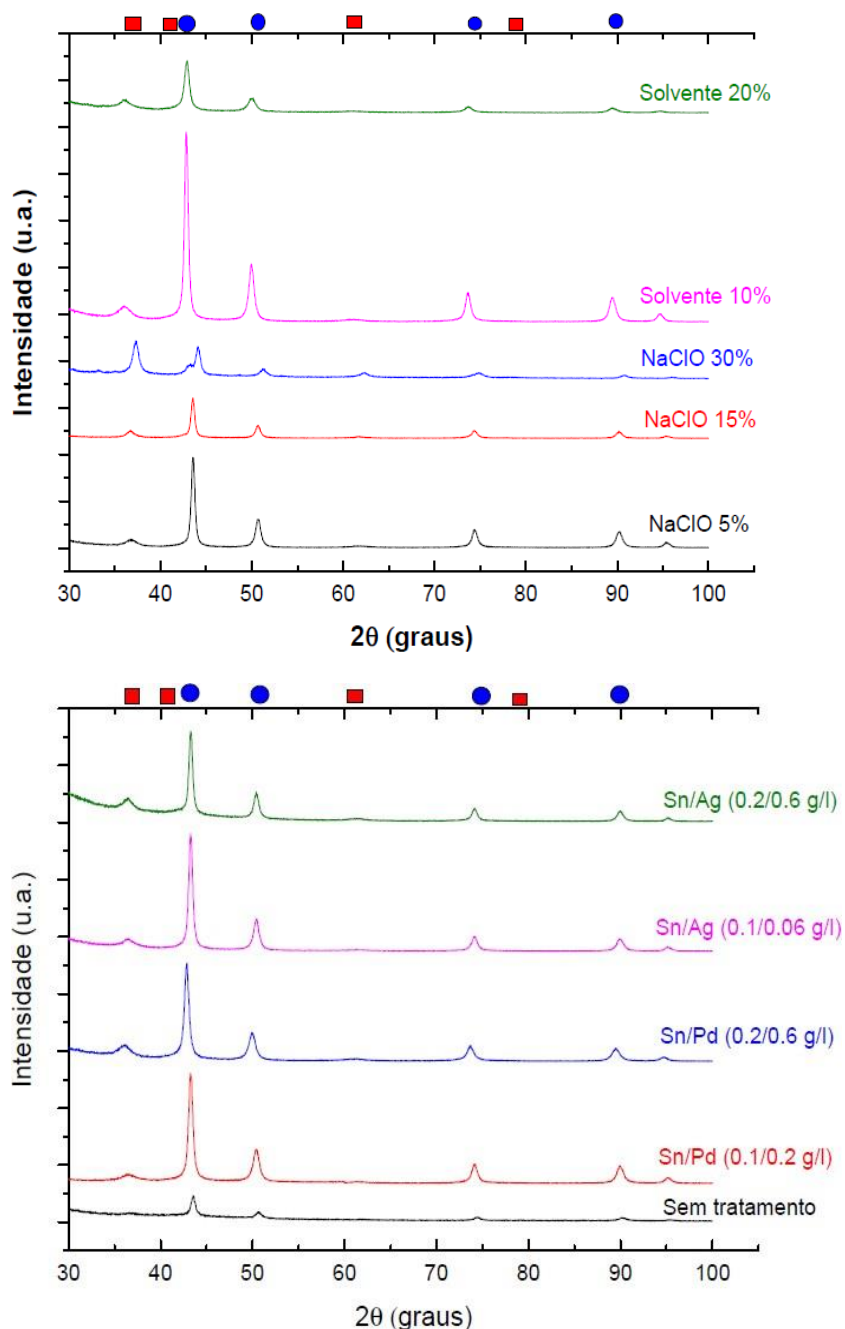


Figura 99. Comparação dos perfis de difração obtidos por DRX dos recobrimentos na poliimida PIR 003 com precursor do CuSO_4 , das diferentes funcionalidades. No alto, marcado com quadrados vermelhos estão as posições dos picos do Cu_2O , e círculos azuis as posições dos picos do cobre metálico.

Nas Figuras 100, 101, 102 e 103 se pode observar a evidencia dos espectros de DRX, para o caso da membrana PIR 003 com o precursor de CuSO_4 , que obtiveram maior

percentual de conversão de CuO para Cu, segundo a Tabela 30, nos quais os espectros de DRX mostram baixas intensidades da fase Cu₂O, e os seguintes tratamentos foram: Sn/Pd (0.1/0.2 g/l), Sn/Ag (0.1/0.06 g/l), NaClO 50 ml/l e com o solvente ao 10%. Em preto é possível ver o perfil obtido experimentalmente, em azul vemos a contribuição do cobre metálico, em roxo a do Cu₂O e em vermelho o resíduo, obtido pela diferença entre o experimental e o resultado total calculado. O resíduo quase constante, mostra que o valor calculado pelo refinamento do método de Rietveld foi satisfatório.

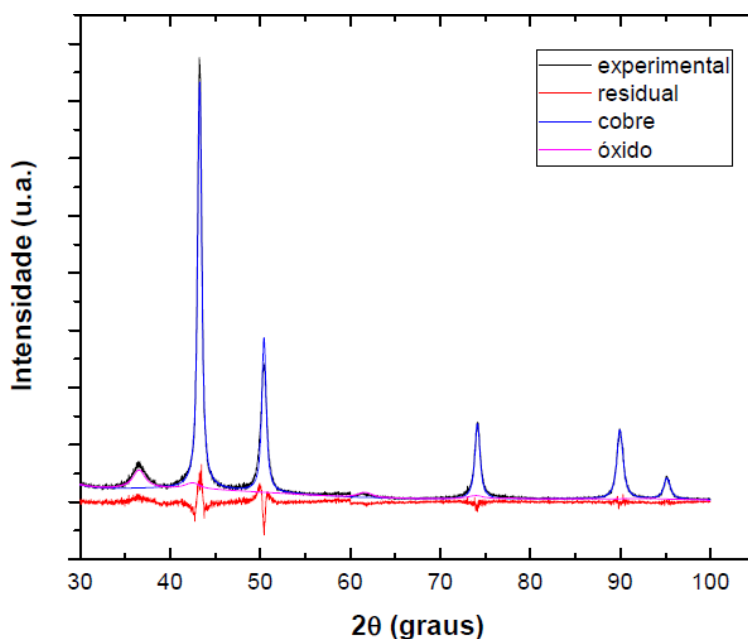


Figura 100. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de Sn/Pd (0.1/0.2 g/l), para a membrana PIR 003 com o precursor de CuSO₄.

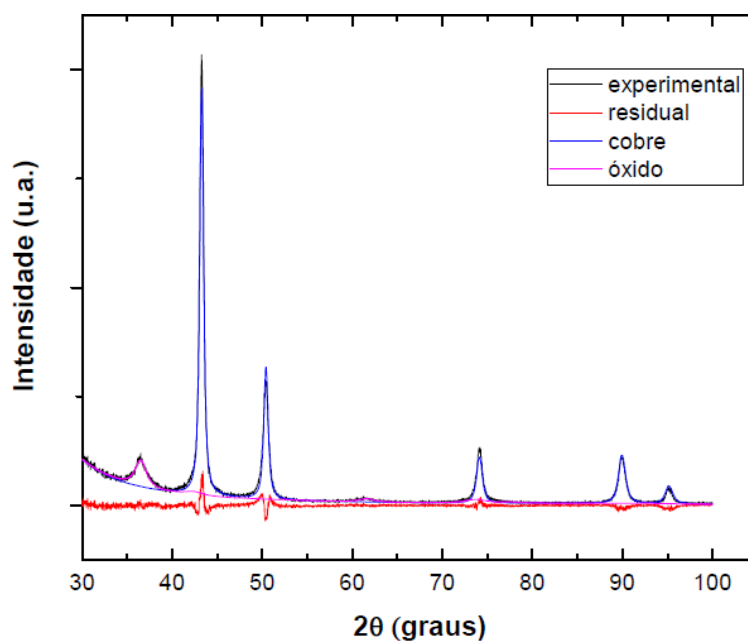


Figura 101. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de Sn/Ag (0.1/0.06 g/l), para a membrana PIR 003 com o precursor de CuSO_4 .

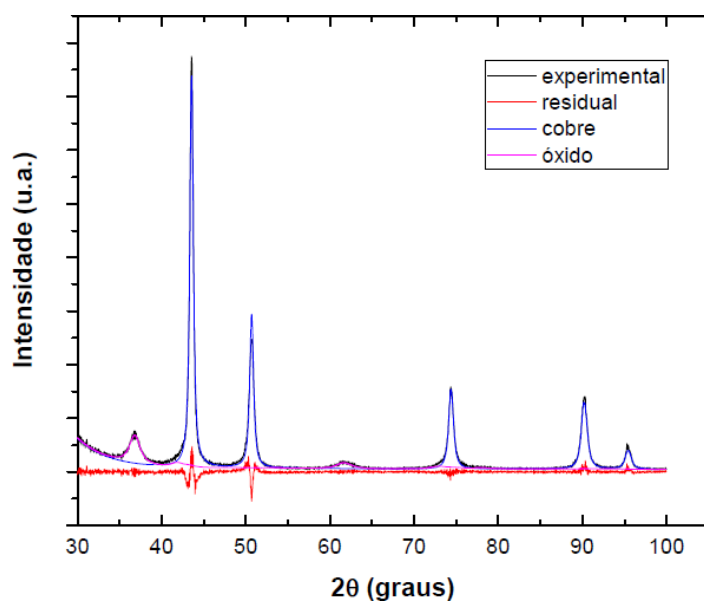


Figura 102. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de NaClO 50 ml/l, para a membrana PIR 003 com o precursor de CuSO_4 .

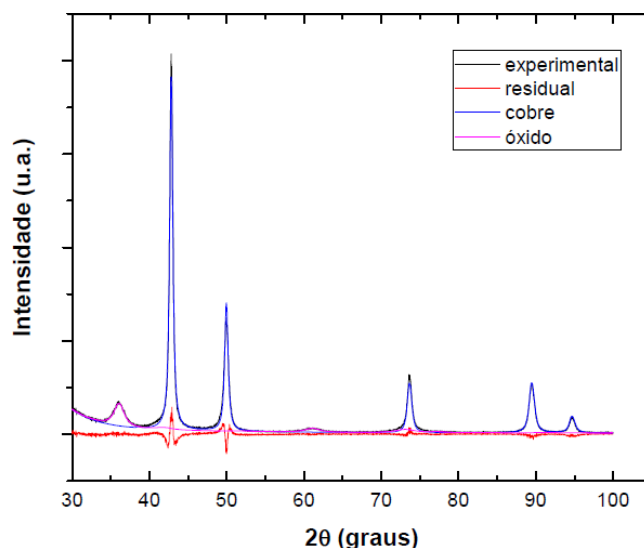


Figura 103. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de solvente 10%, para a membrana PIR 003 com o precursor de CuSO_4 .

Como se pode observar na Tabela 22, se obteve os dados quantitativos respeito ao recobrimento polímero-cobre utilizando a poliimida PIR 003, com o precursor de CuSO_4 , e segundo seja o tipo de tratamento, em alguns casos se obteve uma conversão maior ao 80% de Cu, e também se pode observar a presença do óxido Cu_2O , mostrando uma redução incompleta, e quase sem a presença do CuO , no refinamiento de Rietveld, o ajuste Rwp é o R padrão ponderado (*weighted R-pattern*) que é minimizado pelo procedimento de mínimos cuadrados, o *Rep* é o *R* esperado, e os resultados são normalizados e expressados em términos do *GOF*, que é expressado em termos de Rwp/Rexp e quando dá um valor de 1, indicando um ajuste perfeito. (Macías, M. A., 2009).

Tabela 47. Dados quantitativos do espectro do DRX para o tratamento do recobrimento polímero- cobre, na poliimida (PIR 003), com o precursor de CuSO_4 .

Tratamento	Componente (%)			Estimativas residuais de ajuste			
	Cu	Cu_2O	CuO	Rwp	Rexp	X2	GOF
Sem tratamento	86.3	12.1	1.6	8.9	8.2	1.2	1.1
Sn/Pd (0.1 g/l, 0.2 g/l)	85.9	14.1	0.0	11.5	8.1	2.0	1.4
Sn/Pd (0.2 g/l, 0.6 g/l)	75.4	24.6	0.0	10.1	7.8	1.7	1.3
Sn/Ag (0.1 g/l, 0.06 g/l)	81.4	18.6	0.0	11.5	8.3	1.9	1.4
Sn/Ag (0.1 g/l, 0.6 g/l)	68.9	27.6	3.5	8.7	6.8	1.7	1.3
NaClO 50 ml/l	83.4	16.2	0.4	10.9	8.5	1.7	1.3
NaClO 150 ml/l	71.2	28.3	0.6	12.9	11.4	1.3	1.1
NaClO 300 ml/l	48.0	51.0	0.6	9.3	7.5	1.5	1.2
Solvente 10%	80.3	19.7	0.0	10.5	6.5	2.6	1.6
Solvente 20%	65.5	34.5	0.0	11.4	8.5	1.8	1.4

Como se pode observar no Figura 104, foram os tratamentos de funcionalização com menor concentração, dos diferentes 4 tipos de funcionalização, os que deram uma conversão maior ao 80% de Cu metálico, como são: Sn/Pd (0.1/0.2 g/l), Sn/Ag (0.1/0.06 g/l), NaClO 50 ml/l e com o solvente ao 10% e o tratamento que obteve menor conversão do Cu foi com o tratamento de NaClO 300 ml/l.

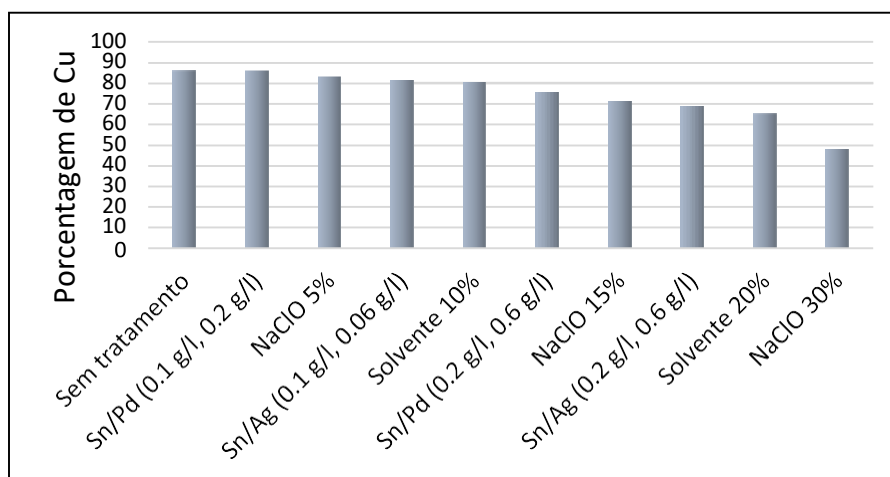


Figura 104. Tratamentos de funcionalização para o recobrimento polímero-Cu na poliimida PIR 003, com o precursor de CuSO_4 .

Para o caso da Figura 105, o espectro de DRX, o precursor utilizado foi o $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, para fins comparativos se realizou a medida do DRX, da redução do CuO sem tratamento ou sem funcionalização, mostrando um pico ligeiramente maior frente do Cu metálico na posição de $2\theta = 43.3^\circ$, frente aos picos referentes ao Cu do tratamento de Sn/Pd 0.1/0.2 g/l nessa mesma posição, tendo a intensidade maior pico para o Cu com o tratamento de Sn/Pd em 0.2/0.6 g/l.

Já no caso do tratamento com o Sn/Ag , dos picos referentes ao Cu , na concentração de Sn/Ag 0,1/0.06 g/l, tem-se uma conversão média de Cu e do Cu_2O , e com o tratamento de Sn/Ag em 0.2/0.6 g/l, já houve uma menor conversão de Cu , predominando a fase estável do Cu_2O na posição de $2\theta = 36.2^\circ$, no caso com o tratamento de NaClO , o que apresentou maior fase de conversão para o Cu , foi com o tratamento de NaClO ao 50 ml/l referente na posição de $2\theta = 43.3^\circ$, com o tratamento de NaClO ao 150 ml/l a intensidade nesse mesmo pico diminuiu para o Cu , mas a conversão menor pela intensidade menor do pico de Cu se apresentou com o tratamento de NaClO ao 300 ml/l, sendo marcante a presença do Cu_2O na posição $2\theta = 36.2^\circ$, mostrando que a redução foi bem limitada. E finalmente, com os tratamentos de modificação de superfície utilizando solventes, a diferença com o precursor de CuSO_4 , apresentou um pico maior de Cu com o tratamento do solvente ao 20%, na posição de $2\theta = 43.3^\circ$, e tendo uma menor intensidade do pico de Cu com o solvente ao 10%, e com a fase mais estável com o Cu_2O , na posição $2\theta = 36.2^\circ$.

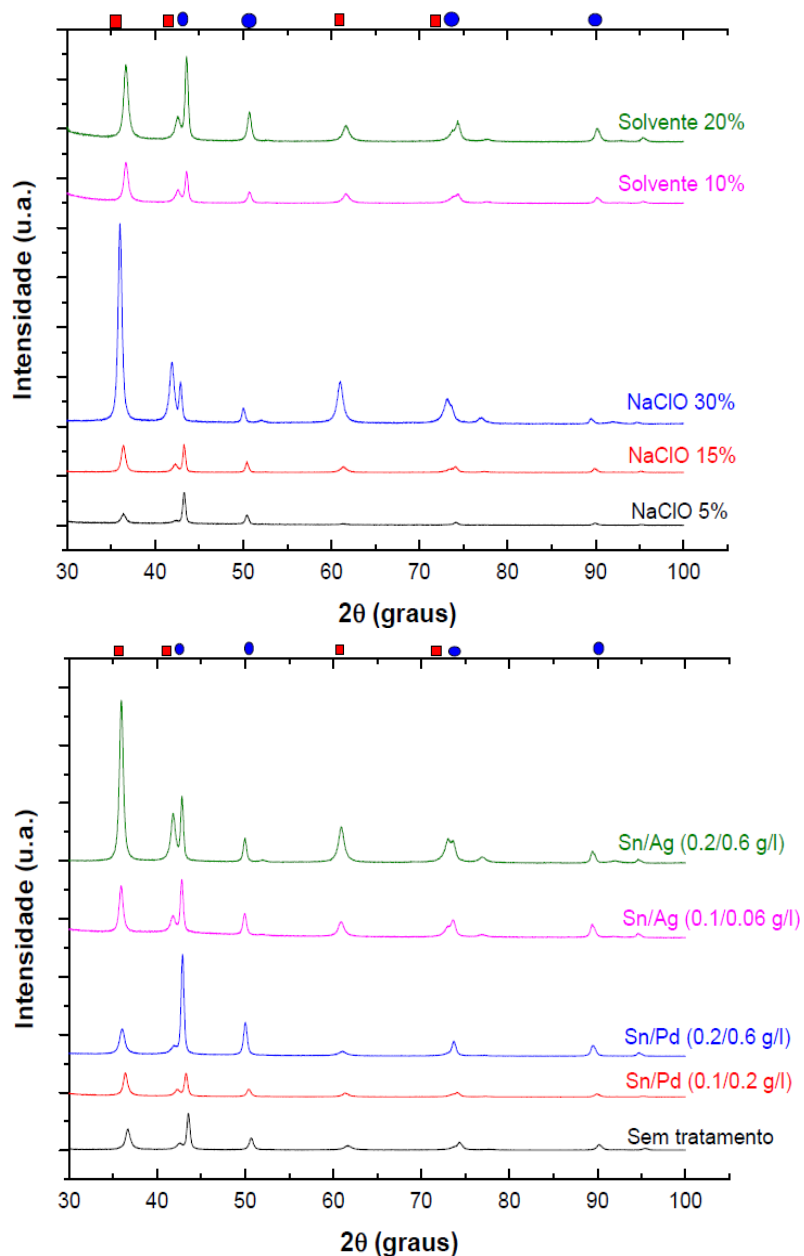


Figura 105. Comparação dos perfis de difração obtidos por DRX dos recobrimentos na poliimida PIR 003 com precursor do CuCl , das diferentes funcionalidades. No alto, marcado com quadrados vermelhos estão as posições dos picos do Cu_2O , e círculos azuis as posições dos picos do cobre metálico.

No caso da membrana PIR 003 com o precursor do CuCl , só foi o tratamento de Sn/Pd (0.2/0.6 g/l), que obteve maior percentual de conversão de CuO para Cu, segundo a Tabela 30, mostrando também no espectro de DRX a presença da fase de Cu_2O . Como se pode observar na Figura 106.

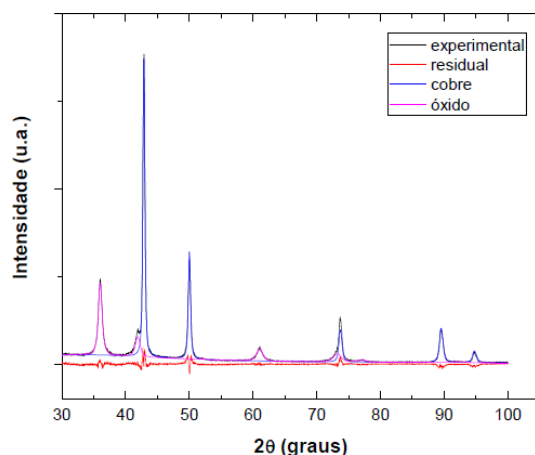


Figura 106. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de Sn/Pd (0.2/0.6 g/l), para a membrana PIR 003 com o precursor de CuCl.

Na Tabela 23, se obteve os dados quantitativos respeito ao recobrimento polímero-cobre utilizando a poliimida PIR 003, com o precursor de CuCl, e só houve um tipo de tratamento, que obteve a maior conversão ao 64,18 % de Cu, e também se pode observar a presença marcante do Cu₂O, na maioria dos casos, e quase sem a presença do CuO.

Tabela 48. Dados quantitativos do espectro do DRX para o tratamento do recobrimento polímero-cobre, na poliimida (PIR 003), com o precursor de CuCl.

Tratamento	Componente (%)			Estimativas residuais de ajuste			
	Cu	Cu ₂ O	CuO	Rwp	Rexp	X2	GOF
Sem tratamento	48.7	49.6	1.7	10.5	8.3	1.6	1.3
Sn/Pd (0.1 g/l, 0.2 g/l)	43.2	55.1	1.7	10.7	8.7	1.5	1.2
Sn/Pd (0.2 g/l, 0.6 g/l)	64.2	35.7	0.2	9.8	6.1	2.6	1.6
Sn/Ag (0.1 g/l, 0.06 g/l)	42.8	57.2	0.0	6.1	4.2	2.1	1.5
Sn/Ag (0.2 g/l, 0.6 g/l)	20.9	79.1	0.0	6.2	4.2	2.1	1.5
NaClO 50 ml/l	58.9	41.1	0.0	15.5	12.1	1.6	1.3
NaClO 150 ml/l	32.8	67.2	0.0	17.1	13.8	1.5	1.2
NaClO 30 ml/l	10.3	89.7	0.1	8.1	6.2	1.8	1.3
Solvente 10%	32.5	67.5	0.0	11.6	9.8	1.4	1.9
Solvente 20%	40.3	59.6	0.1	9.8	7.1	1.9	1.4

E graficamente isto pode ser observado na Figura 107, que o tratamento de maior concentração com a funcionalização de Sn/Pd deu maior conversão ao 64.18% de Cu metálico, e o tratamento que obteve menor conversão do Cu foi também com o tratamento de NaClO ao 30 ml/l.

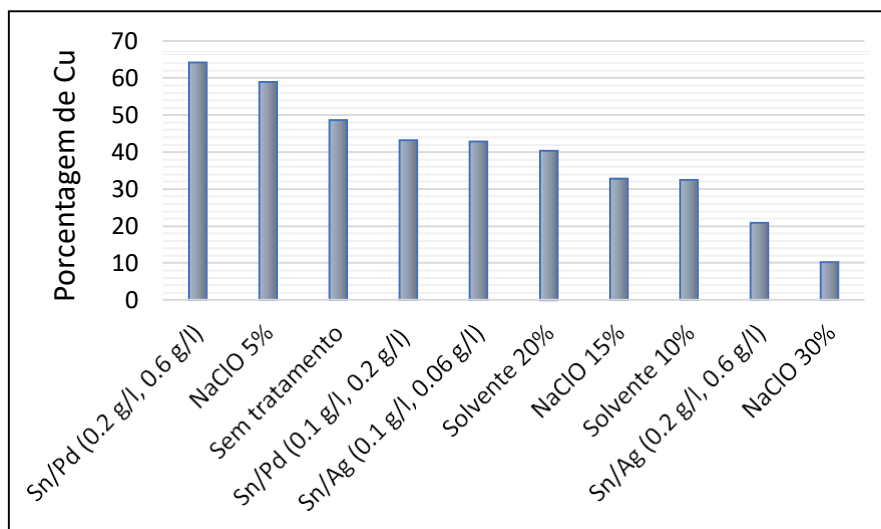


Figura 107. Tratamentos de funcionalização para o recobrimento polímero-Cu na poliimida PIR 003, com o precursor de CuCl.

5.4.2 DRX dos recobrimentos polímero-Cu na fita kapton

A representação da Figura 108, pode-se ver uma comparação dos resultados experimentais de DRX, de um processo de redução feito com H_2 para obter Cu metálico, para cada uns dos tratamentos de funcionalização com a fita kapton, que foram 3 tratamentos funcionalizando em diferentes concentrações, mergulhando em soluções de Sn/Pd, Sn/Ag e NaClO. Utilizando o precursor de $CuSO_4$, no caso do tratamento de funcionalização, com o tratamento de Sn/Pd 0.1/0.2 g/l é o que maior pico apresenta na posição de $2\theta = 43.3$, da fase Cu, em comparação com o tratamento de Sn/Pd em 0.2/0.6 g/l e evidenciando pouca presença da fase de Cu_2O em ambos casos.

Já no caso do tratamento com o Sn/Ag dos picos referentes ao Cu, acontece o efeito inverso, é com o tratamento de Sn/Ag 0,2/0.6 g/l, o que apresenta maior intensidade do pico na posição de $2\theta = 43.3$, da presença de Cu, em comparação com o tratamento de Sn/Ag em 0.2/0.6 g/l, e menor intensidade do pico na posição de $2\theta = 36.2$ da fase de Cu_2O do que apresentou com o tratamento de Sn/Pd.

No caso com o tratamento de NaClO, o tratamento de NaClO ao 50 ml/l com o tratamento de NaClO ao 300 ml/ apresentam intensidades de picos na posição de $2\theta = 43.3$ bem

parecidos, e uma menor intensidade com o tratamento de NaClO ao 150 ml/ respeito ao Cu, e o que apresenta maior presença da fase de Cu_2O na posição $2\theta = 36.2$, e com o tratamento de NaClO 50 ml/, é o que apresenta maior presença do Cu_2O na posição $2\theta = 36.2$, mostrando que foi onde houve menor conversão de Cu, desses 3 tratamentos.

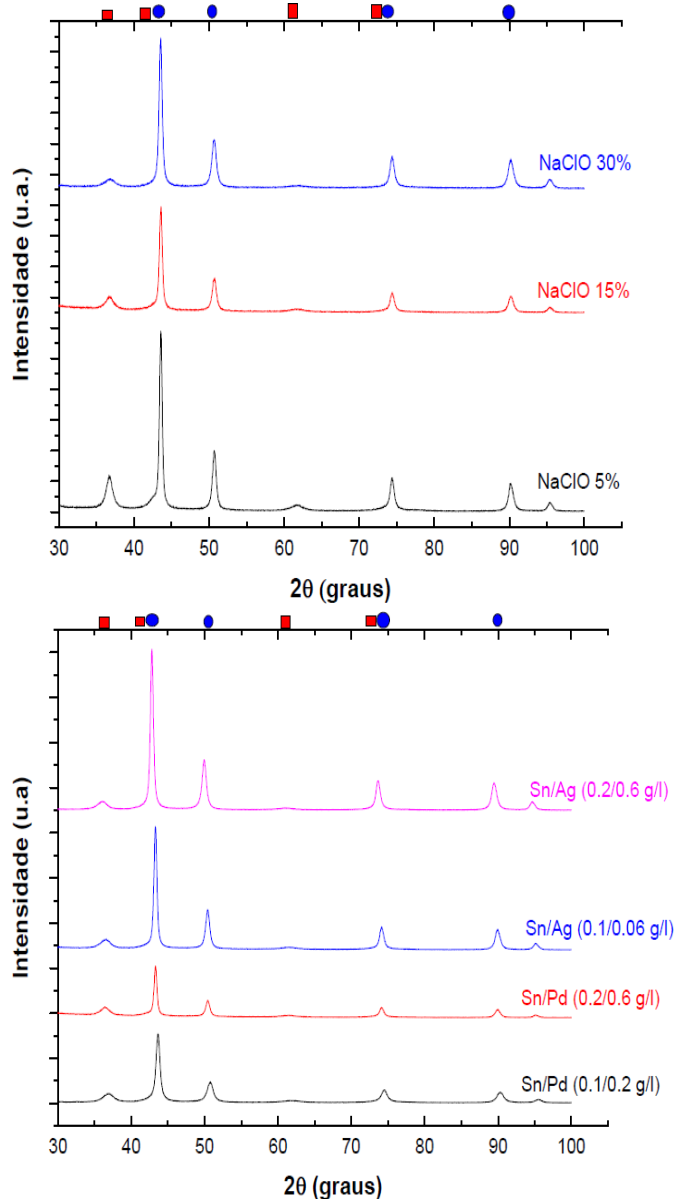


Figura 108. Comparação dos perfis de difração obtidos por DRX dos recobrimentos na Fita kapton com precursor do CuSO_4 , das diferentes funcionalidades. No alto, marcado com quadrados vermelhos estão as posições dos picos do Cu_2O , e círculos azuis as posições dos picos do cobre metálico.

Nas Figuras 109, 110, e 111 se pode observar a evidencia dos espectros de DRX, com os tratamentos de Sn/Ag (0.1/0.06 g/l), Sn/Ag (0.2/0.6 g/l) e do NaClO ao 300 ml/l, para o caso da fita kapton com o precursor de CuSO_4 , que obtiveram maior percentual de conversão de CuO para Cu, segundo a Tabela 33, com intensidade baixa da fase de Cu_2O .

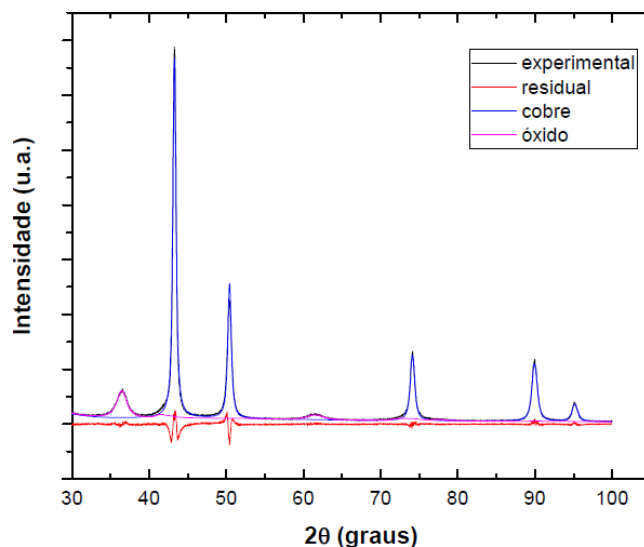


Figura 109. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de Sn/Ag (0.1/0.06 g/l), para a fita kapton com o precursor de CuSO_4 .

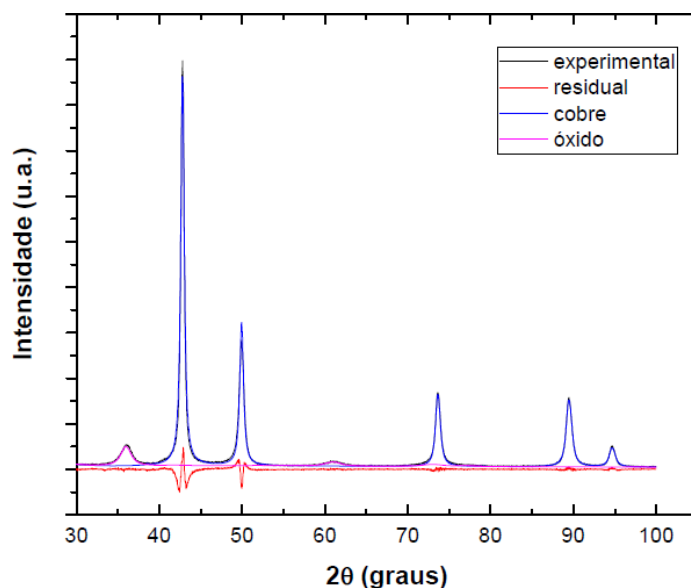


Figura 110. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de Sn/Ag (0.2/0.6 g/l), para a fita kapton com o precursor de CuSO_4 .

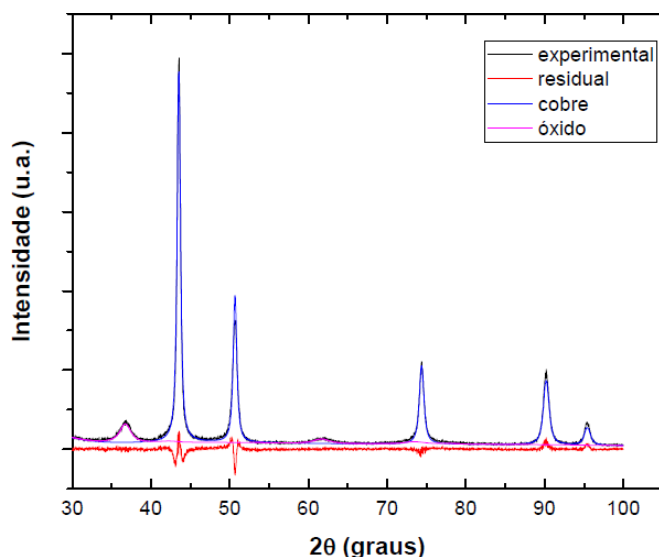


Figura 111. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de NaClO ao 300 ml/l, para a fita kapton com o precursor de CuSO_4 .

Como se pode observar na Tabela 24, se obteve os dados quantitativos respeito ao recobrimento polímero-cobre utilizando a fita kapton, com o precursor de CuSO_4 , e foram 3 tratamentos, que obtiveram uma conversão maior ao 80% de Cu, e a presença do óxido Cu_2O , indica uma redução incompleta, e quase sem a presença do CuO .

Tabela 49. Dados quantitativos do espectro do DRX para o tratamento do recobrimento polímero -cobre na fita kapton, com o precursor de CuSO_4 .

Tratamento	Componente (%)			Estimativas residuais de ajuste			
	Cu	Cu_2O	CuO	Rwp	Rexp	X2	GOF
Sn/Pd (0.1 g/l, 0.02 g/l)	71.4	27.9	0.7	8.7	5.2	2.8	1.7
Sn/Pd (0.2 g/l, 0.06 g/l)	64.7	34.3	1.0	7.8	5.7	1.9	1.4
Sn/Ag (0.1 g/l, 0.06 g/l)	83.4	16.1	0.6	7.5	4.7	2.5	1.6
Sn/Ag (0.2 g/l, 0.6 g/l)	86.2	12.9	0.9	7.9	4.5	3.1	1.8
NaClO 50 ml/l	71.9	28.2	0.0	9.3	7.2	1.7	1.3
NaClO 150 ml/l	72.9	27.0	0.0	10.2	8.1	1.6	1.3
NaClO 300 ml/l	84.7	14.0	1.3	10.1	7.3	1.9	1.4

Como se pode observar na Figura 112, foram 3 os tratamentos de funcionalização com maior conversão ao 80% de Cu metálico, como são: Sn/Ag (0.1/0.06 g/l), Sn/Ag

(0.2/0.6 g/l), e NaClO 300 ml/l e o tratamento que obteve menor conversão do Cu foi com o tratamento de Sn/Pd (0.2/0.6 g/l).

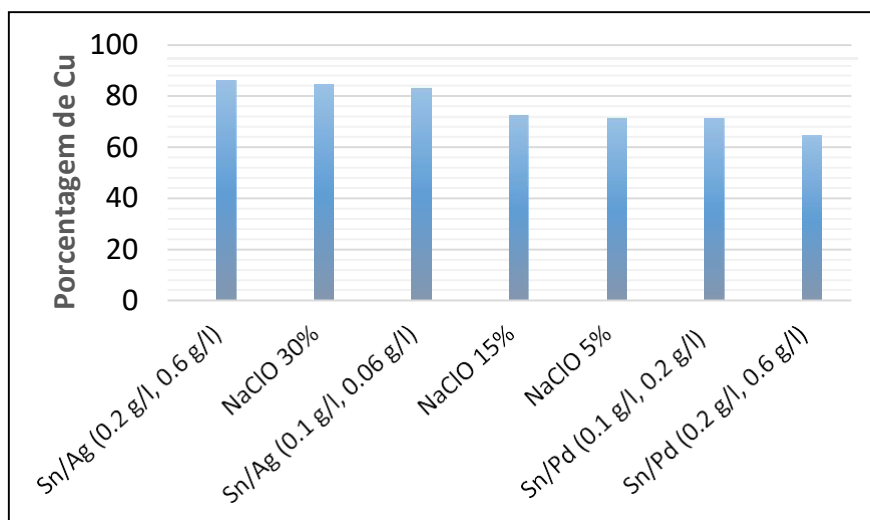


Figura 112. Tratamentos de funcionalização para o recobrimento polímero-Cu na fita kapton, com o precursor de CuSO_4 .

Para o caso da Figura 113, o espectro de DRX, o precursor utilizado na fita kapton foi o CuCl , como se pode observar para o tratamento de funcionalização, com o Sn/Pd 0.2/0.6 g/l tem uma média igual de intensidades de picos para a fase de Cu na posição de $2\theta = 43.3$ e do Cu_2O na posição de $2\theta = 36.2$, sendo que com o tratamento de Sn/Pd em 0.1/0.2 g/l houve maior conversão de Cu nessa posição, evidenciando pouca presença da fase de Cu_2O na posição de $2\theta = 36.2$.

Já no caso do tratamento com o Sn/Ag dos picos referentes ao Cu, acontece o mesmo efeito do que com o tratamento de Sn/Pd, que com a funcionalização mais diluída de Sn/Ag 0,1/0.06 g/l, é a que apresenta maior intensidade do pico na posição de $2\theta = 43.3$, mas também tem um pico marcante de Cu_2O , na posição de $2\theta = 36.2$ e no caso do tratamento de Sn/Ag em 0.2/0.6 g/l, se pode observar a presença de maior intensidade do pico na posição de $2\theta = 36.2$ da fase de Cu_2O e uma ligeira intensidade do pico da fase do Cu.

No caso com o tratamento de NaClO, o tratamento de NaClO ao 50 ml/l foi o que maior intensidade do pico na posição de $2\theta = 43.3$ apresenta da fase de Cu, além de apresentar uma intensidade maior do pico da fase de Cu_2O na posição $2\theta = 36.2$, com o tratamento de NaClO 150 ml/l a maioria de intensidades de picos que apresenta são da fase de Cu_2O em diferentes posições, e do tratamento de NaClO 300 ml/l, tem uma marcante presença

da fase de Cu_2O na posição $2\theta = 36.2$, mostrando que foi onde houve menor conversão de Cu, desses 3 tratamentos.

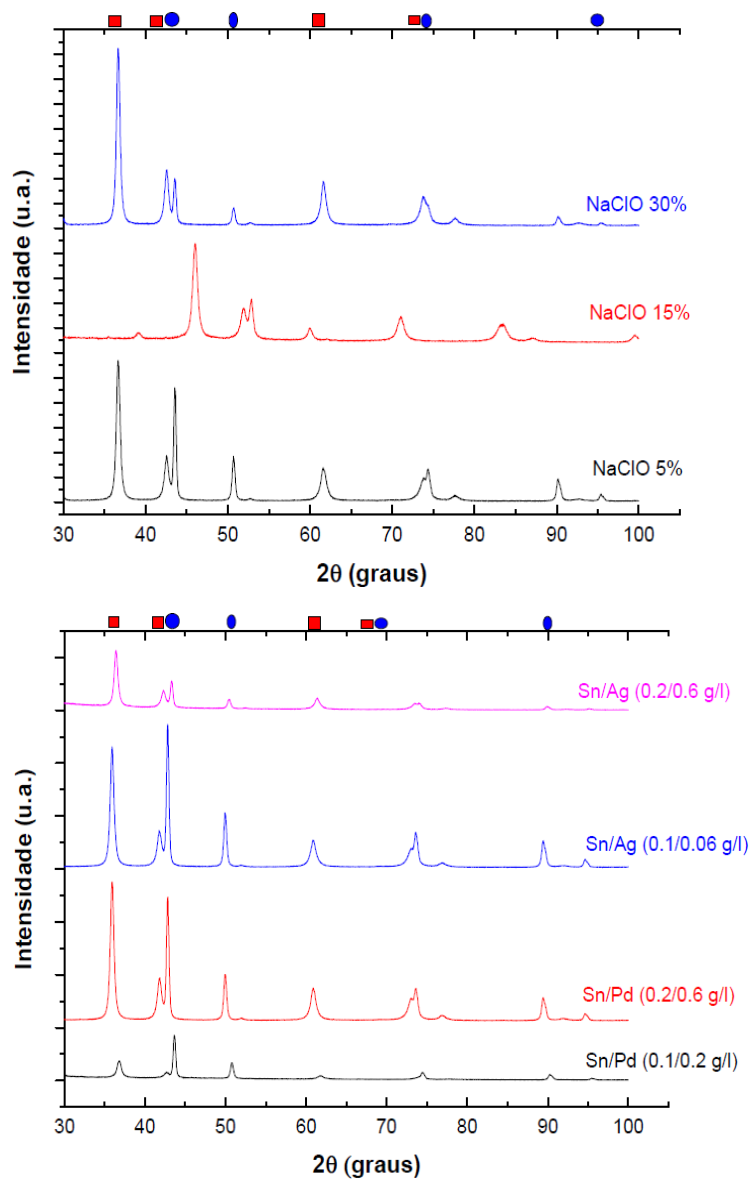


Figura 113. Comparação dos perfis de difração obtidos por DRX dos recobrimentos na Fita kapton com precursor do CuCl , das diferentes funcionalidades. No alto, marcado com quadrados vermelhos estão as posições dos picos do Cu_2O , e círculos azuis as posições dos picos do cobre metálico.

No caso da membrana da fita kapton com o precursor do CuCl, só foi o tratamento de Sn/Pd (0.1/0.2 g/l), que obteve maior percentual de conversão de CuO para Cu, segundo a Tabela 32, mostrando também no espectro de DRX a presença da fase de Cu₂O. Como se pode observar na Figura 114.

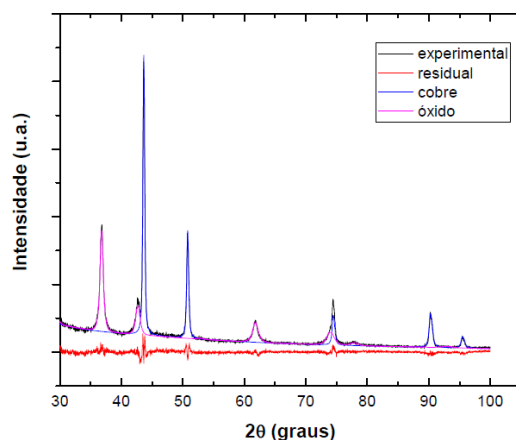


Figura 114. Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para o tratamento de Sn/Pd (0.1/0.2 g/l), para a fita kapton com o precursor de CuCl.

Como se pode observar na Tabela 25, se obteve os dados quantitativos respeito ao recobrimento polímero-cobre utilizando a fita kapton, com o precursor de CuCl, e só foi o tratamento de Sn/Pd (0.1 g/l, 0.02 g/l) que obteve a conversão maior de Cu, tendo a presença do óxido Cu₂O, mostrando uma redução incompleta, e quase sem a presença do CuO.

Tabela 50. Dados quantitativos do espectro do DRX para o tratamento do recobrimento polímero -cobre na fita kapton, com o precursor de CuCl.

Tratamento	Componente (%)			Estimativas residuais de ajuste			
	Cu	Cu ₂ O	CuO	Rwp	Rexp	X2	GOF
Sn/Pd (0.1 g/l, 0.2 g/l)	52.3	47.4	0.3	8.4	6.4	1.8	1.3
Sn/Pd (0.2 g/l, 0.6 g/l)	35.9	64.1	0.0	7.4	4.4	2.9	1.7
Sn/Ag (0.1 g/l, 0.06 g/l)	43.8	56.2	0.0	6.9	4.5	2.4	1.6
Sn/Ag (0.2 g/l, 0.6 g/l)	23.3	76.7	0.0	7.5	5.8	1.6	1.3
NaClO 50 ml/l	33.4	66.5	0.1	8.8	6.5	1.8	1.4
NaClO 150 ml/l	20.0	78.7	1.3	7.3	6.1	1.4	1.2
NaClO 300 ml/l	15.0	84.9	0.1	8.9	6.5	1.9	1.4

E graficamente isto pode ser observado na Figura 115, que o tratamento de maior concentração com a funcionalização de Sn/Pd deu maior conversão ao 52,31% de Cu metálico, e o tratamento que obteve menor conversão do Cu foi também com o tratamento de NaClO ao 300 ml/l.

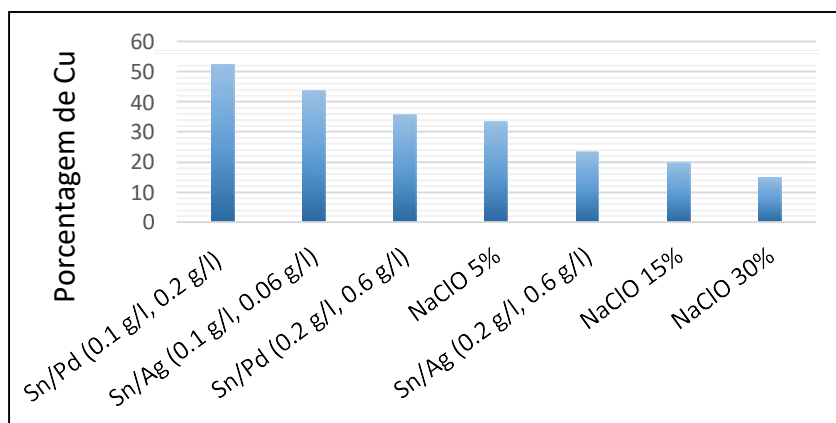


Figura 115. Tratamentos de funcionalização para o recobrimento polímero-Cu na fita kapton, com o precursor de CuCl.

5.4.3 Tamanho de cristalito e cristalinidade

O tamanho de cristalito e a espessura de recobrimento dos diferentes tratamentos de funcionalidade na poliimida é apresentado na Tabela 26, para o caso dos recobrimentos poliimida-cobre com o precursor de CuSO_4 . E é observado que nos tratamentos em geral, o grau de cristalinidade apresentam alto porcentagem, mas no caso do tamanho de cristalito o comportamento é bem diferente, destaque-se o tratamento do NaClO 50 ml/l, com maior tamanho de cristalito, além de que formou maior espessura de recobrimento, já o segundo tratamento em destaque é do Sn/Pd 0.1/0.2 (g/l), com maior cristalinidade do que o tratamento de NaClO 50 ml/l, mas quase com 50% a menos de espessura de recobrimento. A escolha para as medidas de algumas espessuras de recobrimentos foi baseado em função do maior porcentagem de Cu metálico obtido na redução. As medidas de espessura foram medidas no MEV.

No caso para os recobrimentos poliimida-Cu com precursor do CuCl, para o caso dos tamanhos de cristalitos destaque-se o tratamento de NaClO 150 ml/l com 61.6 nm, mas foi o tratamento de Sn/Ag 0.2/0.6 (g/l) que obteve maior conversão para Cu metálico, o qual foi medida sua espessura de recobrimento, dando 50 um, mesmo que foi o que apresentou menor tamanho de cristalito em sua estrutura (Tabela 26).

Tabela 51. Valores de grau de cristalinidade, tamanho de cristalito e espessura no recobrimento poliimida PIR 003-cobre com precursor de CuCl.

Tratamento de funcionalidade do polímero	Grau Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)	Espessura de recobrimento (um)
NaClO 150 ml/l	87.4	61.1	Não foi medido
solvente 20%	92.6	53.1	Não foi medido
Sem tratamento	96.5	40.7	Não foi medido
Sn/Pd 0.1/0.2 (g/l)	88.6	38.5	Não foi medido
Sn/Pd 0.2/0.6 (g/l)	92.8	35.4	Não foi medido
Solvente 10%	78.2	34.3	Não foi medido
Sn/Ag 0.1/0.06 (g/l)	96.6	33.2	Não foi medido
NaClO 300 ml/l	93.1	33.0	Não foi medido
NaClO 50 ml/l	80.2	32.5	Não foi medido
Sn/Ag 0.2/0.6 (g/l)	97.7	30.4	50.0

Para o caso dos recobrimentos de poliimida fita kapton-Cu, tanto para o precursor de CuSO_4 e CuCl não foi possível realizar as medidas de suas espessuras dos recobrimentos, porque não se obteve nenhuma adesão do cobre no recobrimento, porém só vamos avaliar seu grau de cristalinidade e tamanho de cristalito, para o caso dos recobrimentos com o precursor de CuSO_4 (Tabela 27), na maioria dos casos tem boa cristalinidade e ao igual que no caso da poliimida do PIR 003, foram os tratamentos de NaClO de 150 ml/l e 50 ml/l os que obtiveram maior tamanho de cristalito de 53.7 e 49.2 respectivamente.

Tabela 52. Valores de grau de cristalinidade e tamanho de cristalito poliimida fita kapton-cobre com precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Funcionalidade do polímero	Grau de cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)
NaClO 150 ml/l	89.8	53.7
NaClO 50 ml/l	94.3	49.2
Sn/Ag 0.1/0.06 (g/l)	96.4	47.9
Sn/Pd 0.1/0.2 (g/l)	87.5	41.0
Sn/Ag 0.2/0.6 (g/l)	99.2	29,0
Sn/Pd 0.2/0.6 (g/l)	87.8	21.7
NaClO 300 ml/l	97.7	20.6

E finalmente na Tabela 28, é mostrado que o grau de cristalinidade dos recobrimentos poliimida fita kapton-cobre, onde se obteve em todos os casos, ótima cristalinidade e para este ultimo caso, foi com o tratamento de Sn/Ag 0.2/0.6 (g/l) de 50.9 nm, o qual se obteve maior tamanho de cristalito e também houve bom tamanho de cristalito para o tratamento de NaClO 300 ml/l com 45.5 nm.

Tabela 53. Valores de grau de cristalinidade e tamanho de cristalito poliimida fita kapton-cobre com precursor de $\text{CuCl}_2\text{H}_2\text{O}$.

Tratamento de funcionalidade do polímero	Grau de cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)
Sn/Ag 0.2/0.6 (g/l)	96.1	50.9
NaClO 300 ml/l	96.7	45.5
Sn/Pd 0.1/0.2 (g/l)	91.8	41.1
NaClO 150 ml/l	94.0	38.0
NaClO 50 ml/l	94.3	35.5
Sn/Ag 0.1/0.06 (g/l)	98.9	32.4
Sn/Pd 0.2/0.6 (g/l)	98.8	27.9

5.4.4 MEV da superfície para o recobrimento poliimida PIR 003-Cu com precursor de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

5.4.4.1 MEV do recobrimento sem tratamento

Na Figura 116, a imagem que apresenta uma barra de escala de 2 mm, se pode observar que o recobrimento poliimida PIR 003-Cu sem tratamento de funcionalização no polímero, a superfície apresenta varias fissuras, na Figura 117 a imagem de amplitude de 300x, e na Figura 118 na imagem com amplitude de 3000x se pode observar uma morfologia granular do cobre metálico. E de uma forma semiquantitativa na Figura 119 indica o espectro uma presença maior ao 90% de Cu metálico no recobrimento.

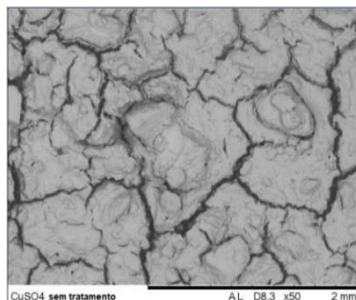


Figura 116. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento) com amplitude de 50x.

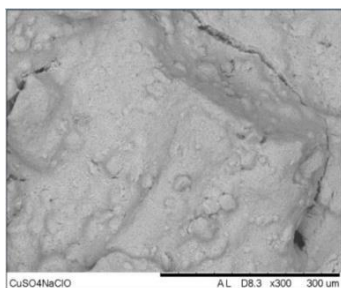


Figura 117. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento) com amplitude de 300x

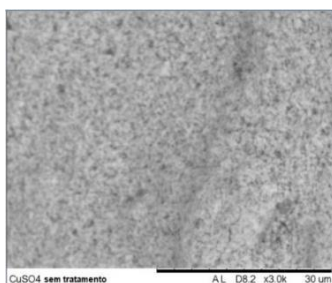


Figura 118. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento) com amplitude de 3000x

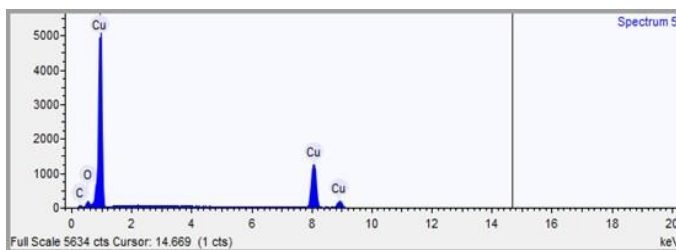


Figura 119. Espectro MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento)

5.4.4.2 MEV do recobrimento com a funcionalização de Sn/Pd (0.1/0.2 g/l)

No caso da Figura 120, a imagem de amplitude de 50x se observa que o recobrimento de poliimida PIR003-Cu com tratamento de Sn/Pd (0.1/0.2 g/l) a morfologia se apresenta mais homogêneo em comparação com o recobrimento sem tratamento, apresentando escasas fissuras, e na Figura 121 a imagem com amplitude de 300x se pode confirmar essa distribuição regular do cobre ao longo da superfície do polímero, como se pode observar também na Figura 122 a imagem de maior amplitude 3000x essa formação equitativa de camada metálica. E de uma forma semiquantitativa indica uma presença maior ao 90% de Cu metálico no recobrimento, como se observa no espectro (Figura 123).

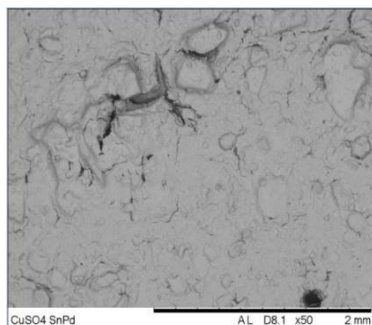


Figura 120. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.1/0.2 g/l)) com amplitude de 50x.

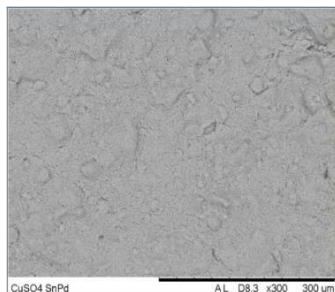


Figura 121. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.1/0.2 g/l)) com amplitude de 300x.

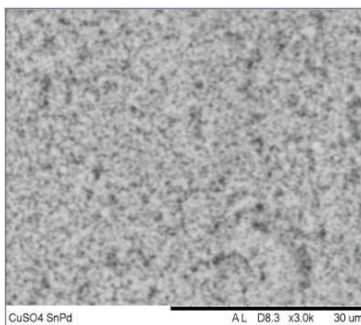


Figura 122. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.1/0.2 g/l)) com amplitude de 3000x.

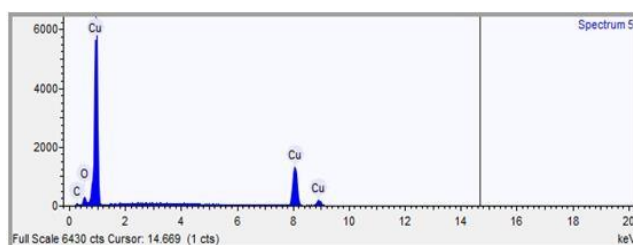


Figura 123. Espectro MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.1/0.2 g/l)).

5.4.4.3 MEV do recobrimento com a funcionalização de Sn/AgNO₃ (0.1/0.06 g/l)

O comportamento da morfologia no recobrimento poliimida PIR-Cu, para o caso do tratamento do Sn/Ag (0.1/0.06 g/l), como se pode observar na Figura 124, na amplitude de 50x, apresenta fissuras marcantes e outras não tão marcantes, confirmando com a imagem de amplitude de 300 μm na Figura 125, onde se pode observar a presença do polímero no fundo da fisura do recobrimento, e Figura 126 na imagem de maior amplitude de 3000x se observa uma fisura leve, formando uma camada ligera de Cu e com uma morfologia granular, e de uma forma semiquantitativa indica uma presença maior ao 75% de Cu metálico no recobrimento, como se observa na Figura 127 no espectro.

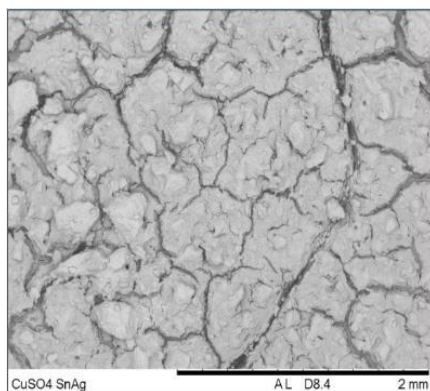


Figura 124. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/AgNO₃ (0.1/0.06 g/l)) com amplitude de 50x.

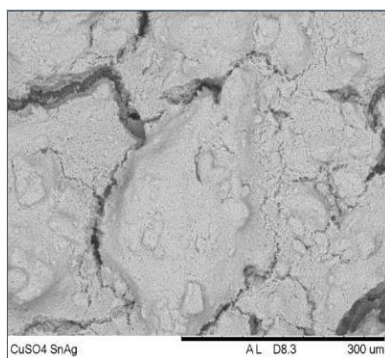


Figura 125. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/AgNO₃ (0.1/0.06 g/l)) com amplitude de 300x.

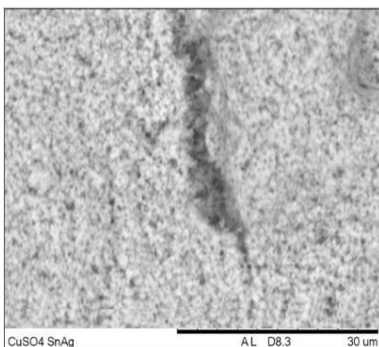


Figura 126. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/AgNO₃ (0.1/0.06 g/l)) com amplitude de 3000x.

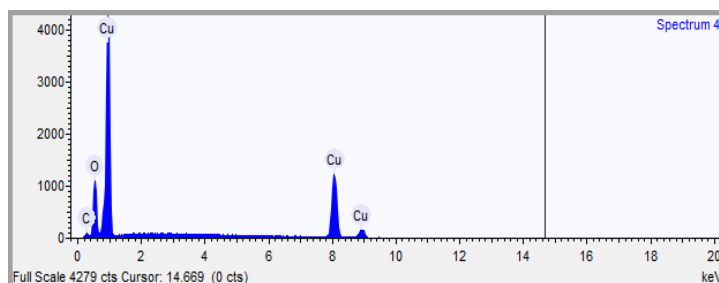


Figura 127. Espectro de MEV do revestimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/AgNO_3 (0.1/0.06 g/l)).

5.4.4.4 MEV do revestimento com a funcionalização de NaClO 50 ml/l

O comportamento da morfologia no revestimento poliimida PIR-Cu, para o caso do tratamento com NaClO 50 ml/l, como se pode observar na Figura 128, na magnitude de amplitude de 50x, apresenta fissuras marcantes e leves, já na imagem de magnitude de 300 um (Figura 129), se pode observar melhor essas fissuras com morfologia heterogênea, na Figura 130 da imagem com amplitude de 3000x o revestimento do cobre no polímero apresenta uma morfologia granular com alguns solavancos leves, e na Figura 131 de uma forma semiquantitativa indica uma presença maior ao 82% de Cu metálico no revestimento, como se observa no espectro.

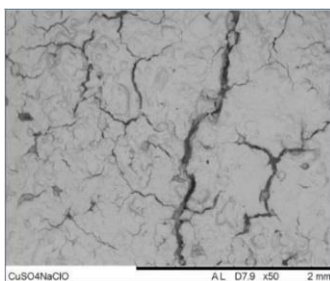


Figura 128. MEV do revestimento poliimida PIR 003-Cu (NaClO 50 ml/l) com amplitude de 50x.

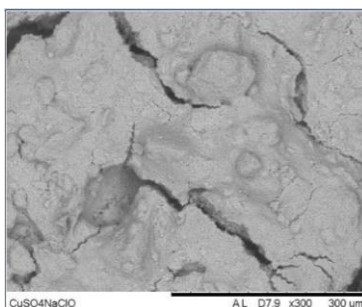


Figura 129. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (NaClO 50 ml/l) com amplitude de 300x.

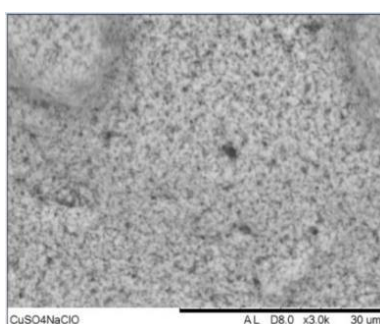


Figura 130. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (NaClO 50 ml/l) com amplitude de 3000x.

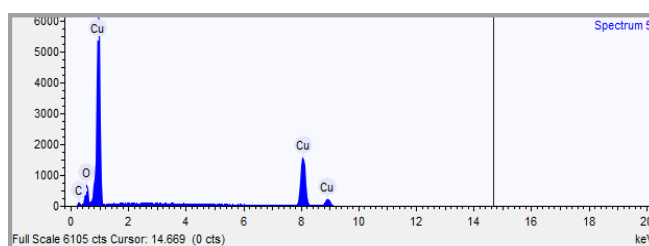


Figura 131. Espectro do MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (NaClO 50 ml/l).

5.4.4.5 MEV do recobrimento com a funcionalização do solvente ao 10%

Para o caso do recobrimento poliimida PIR-Cu, para o caso do tratamento com o solvente ao 10%, como se pode observar na Figura 132, na amplitude de 50x, apresenta uma camada geral do cobre distribuido sobre a superfície mais também com algumas fissuras marcantes, já Figura 133 da imagem de amplitude de 300x, se pode observar que nessas fissuras profundas, e na Figura 134 da imagem de amplitude de 3000x o recubrimento no polímero do cobre apresenta uma morfologia homogênea com alguns

solavancos leves, e na Figura 135 de uma forma semiquantitativa indica uma presença maior ao 91% de Cu, como se observa no espectro.

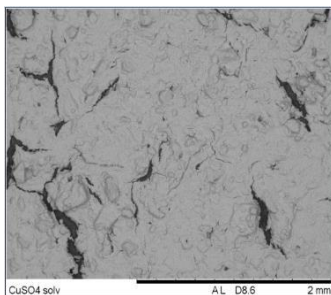


Figura 132. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (solvente 10%) com amplitude de 50x.

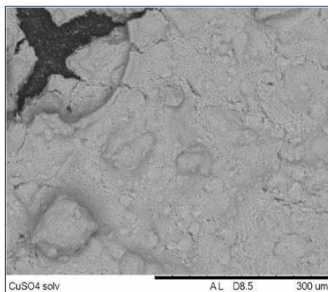


Figura 133. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (solvente 10%) com amplitude de 300x.

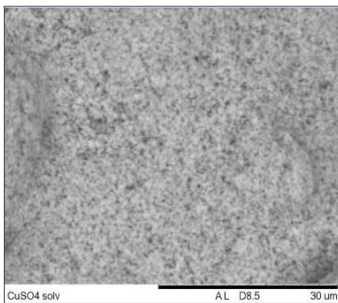


Figura 134. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (solvente 10%) com amplitude de 3000x.

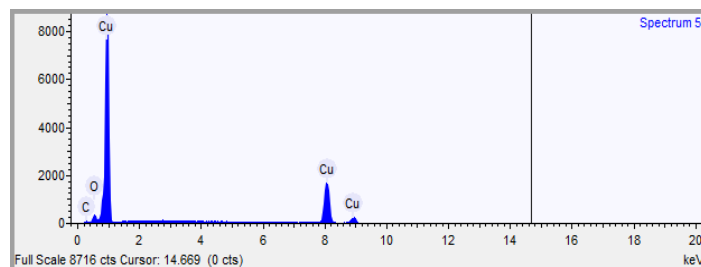


Figura 135. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (solvente 10%).

5.4.5 MEV de superfície para o recobrimento com o precursor de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

5.4.5.1 MEV do recobrimento sem tratamento

Para o caso do recobrimento poliimida PIR 003-Cu sem tratamento, na Figura 136, pode-se observar na amplitude de 50x que o recobrimento do Cu foi quase homogêneo, o que se confirma na Figura 137 da imagem do lado direito na amplitude de 300x, com poucos defeitos de solavancos, mostrando uma camada de distribuição regular do cobre metálico, na Figura 138 na imagem de amplitude de 30x se pode observar que o recobrimento apresenta uma porosidade marcante, e de um tamanho de partículas de rede maior ao dos recobrimentos de poliimida PIR 003-Cu do precursor de CuSO_4 e de uma forma semiquantitativa indica uma presença maior ao 89% de Cu, como se observa no espectro da Figura 139.

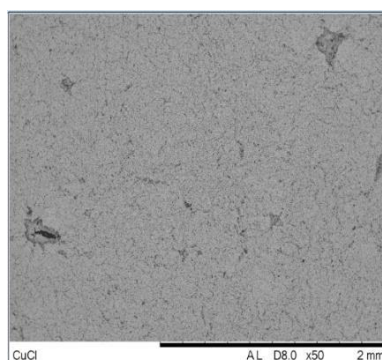


Figura 136. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento) com amplitude de 50x.

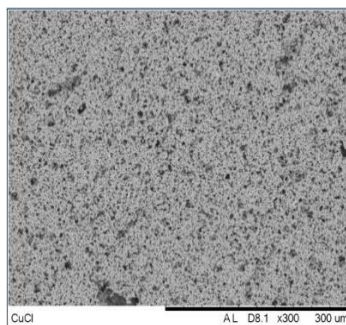


Figura 137. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento) com amplitude de 300x.

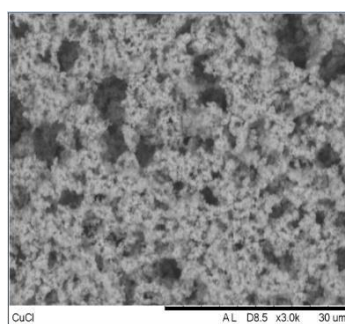


Figura 138. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento) com amplitude de 3000x.

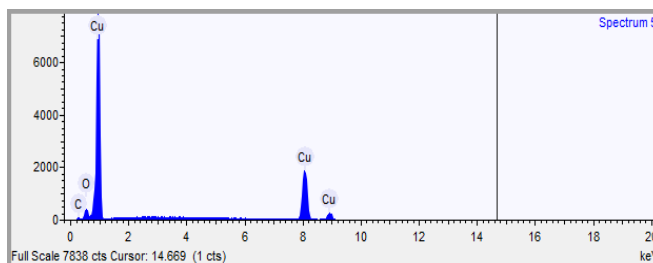


Figura 139. Espectro do MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (sem tratamento).

5.4.5.2 MEV do recobrimento com a funcionalização de Sn/Pd (0.2/0.6 g/l)

Para o caso do recobrimento poliimida PIR 003-Cu com o tratamento de (Sn/Pd (0.2/0.6 g/l), na Figura 140, pode-se observar que o recobrimento do Cu se apresenta uma distribuição regular de partículas, como mostra a imagem de amplitude de 50x, o que se confirma na Figura 141 na imagem do lado direito na amplitude de 300x, e mesmo com esses defeitos leves de solavancos, tem uma camada leve de cobre e com uma camada homogênea uniforme de cobre metálico, na Figura 142 da imagem de amplitude de 3000x

também se observa uma porosidade marcante e de diferentes tamanhos na formação da rede da estrutura do Cu, e de uma forma semiquantitativa indica uma presença maior ao 87% de Cu, como se observa na Figura 143 no espectro.

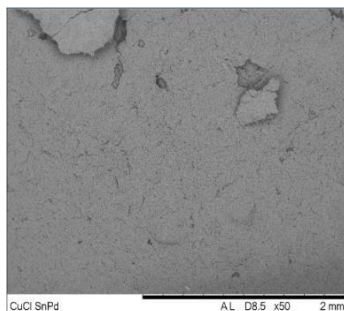


Figura 140. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.2/0.6 g/l)) com amplitude de 50x.

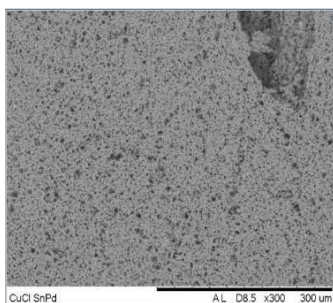


Figura 141. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.2/0.6 g/l)) com amplitude de 300x.

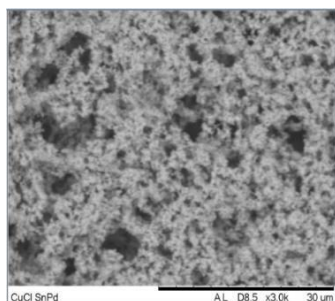


Figura 142. MEV do recobrimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.2/0.6 g/l)) com amplitude de 3000x.

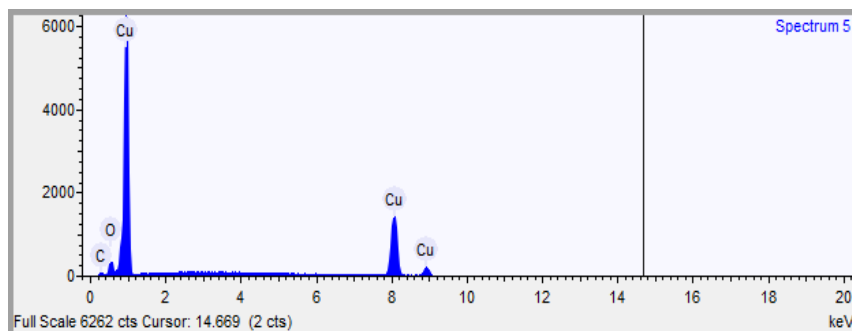


Figura 143. Espectro do MEV do revestimento poliimida PIR 003-Cu (Sn/Pd (0.2/0.6 g/l)).

5.4.6 MEV do corte transversal para o revestimento poliimida PIR 003-Cu com precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Como se pode observar na Figura 144, o tratamento que obteve maior espessura de revestimento de cobre metálico foi com o tratamento de NaClO 50 ml/l, de 182 μm (Figura 144c), o segundo tratamento com maior espessura de revestimento foi com o de Sn/Pd (0.1/0.2 g/l) de 96 μm (Figura 144a), o tratamento com solventes deu uma espessura de 39 μm (Figura 144d) e do Sn/Ag (0.1/0.06 g/l) deram a espessura mais fina de 27 μm (Figura 144b). E em todos casos se observa uma camada homogênea.

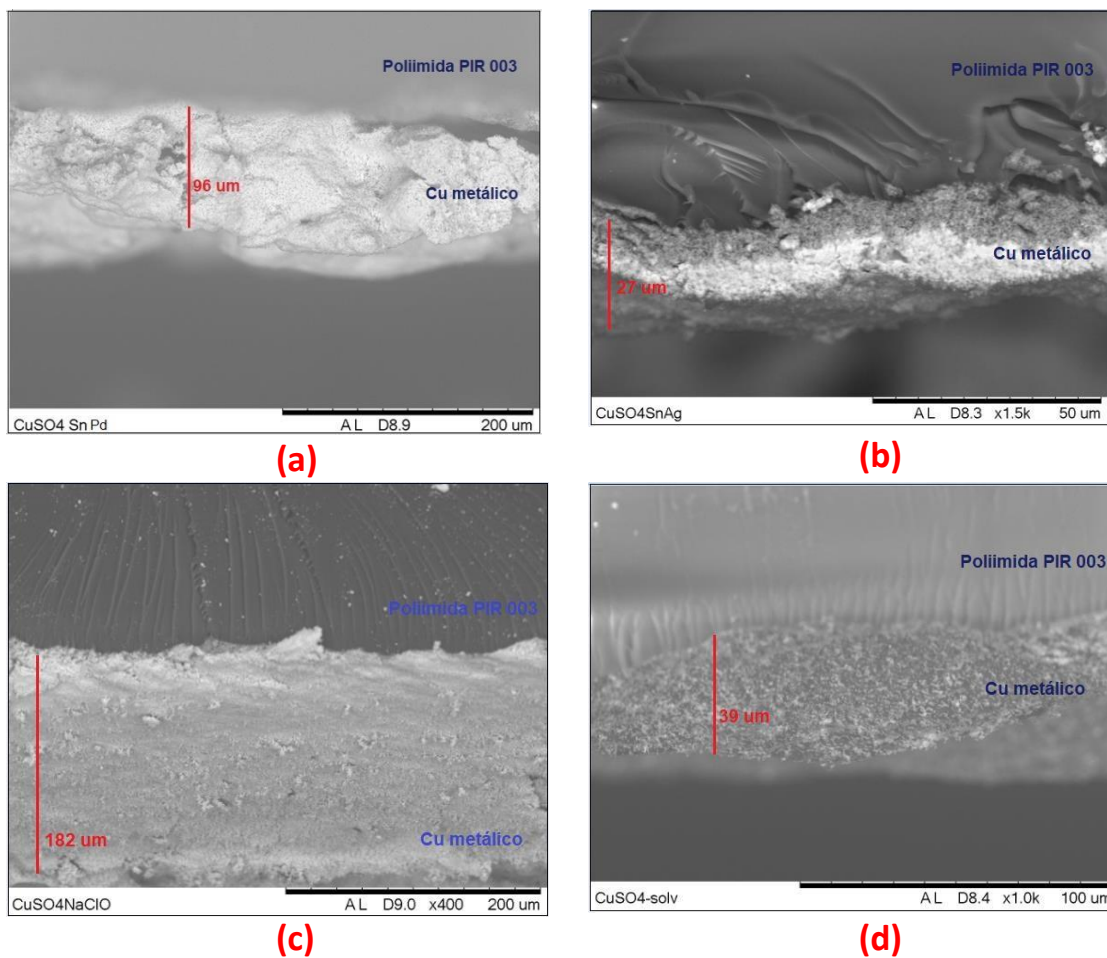


Figura 144. MEV do corte transversal do recobrimento poliimida PIR 003-Cu com o precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

5.4.7 MEV do corte transversal para o recobrimento poliimida PIR 003-Cu com precursor de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na Figura 145, se pode observar que o recobrimento de maior conversão de redução a Cu metálico foi com o tratamento de Sn/Pd (0.2/0.6 g/l), na qual se obteve uma espessura de recobrimento de 50 μm , e com uma aparência de porosidade notória, e sem defeitos de fissuras notórias.

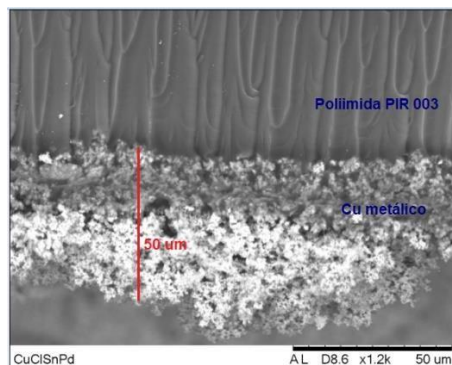


Figura 145. MEV do corte transversal do recobrimento poliimida PIR 003-Cu com precursor de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

5.5 Teste de adesão

O teste de aderência, neste caso o Pull Off, mede a força de tração máxima necessária para que ocorra a fratura. Esta última pode ser na interface, no adesivo ou no substrato, as quais se classificam em como adesiva, coesiva e falha no substrato, respectivamente. Ou seja onde houver menor aderência ocorrerá a fratura. TURUNEN M.P.K., et al, em 2003, testaram pelo método de Pull Off para o sistema Cu/polímero, utilizando uma resina epoxi (*FR4 from NELCO, United Kingdom*), depositado por pulverização catódica pré-tratado pela combinação de plasma e métodos químicos.

No seguinte diagrama, se pode observar a comparação das diferentes resistências à força de tração, no caso de um sistema polímero-cobre com tratamentos químicos e com tratamento químico com plasma deu alrededor de uma média de 6 MPa, enquanto que o recobrimento do presente estudo sem tratamento deu uma força de tração de 3,94 MPa, e finalmente se desenvolveu por duplicata o tratamento de funcionalização com Sn/Pd (0.1/0.2 g/l) numa média de 10.3 MPa, (Figura 146), só que nestes últimos 3 casos a fratura se apresentou na interface *dolly*/metal para o corpo de prova 1 e 3, podendo evidenciar que pode ser que se obtenha uma maior força de tração, e no caso do corpo de prova 2 se houve uma fratura na interface polímero/metal ao 50%, como se pode observar na Figura 147.

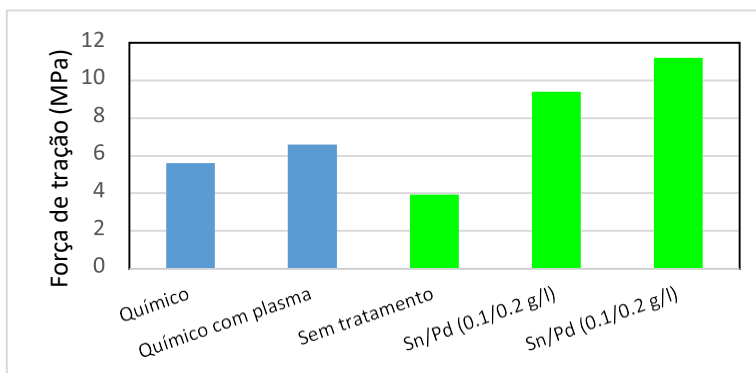


Figura 146. Teste Pull Off no sistema polímero híbrido inorgânico-orgânico/cobre de (azul), no sistema poliimida PIR 003/cobre (verde).



Figura 147. Corpos de prova depois de realizar o teste Pull Off, o corpo de prova 1 (poliimida PIR 003-cobre sem tratamento), o corpo de prova 2 e 3 (poliimida PIR 003-cobre com tratamento de Sn/Pd (0.1/0.2 g/l))

Tabela 54. Resumo dos parâmetros realizados para a energia de superfície e das medidas de caracterização desenvolvidas na Poliimida PIR 003 (com precursor de CuSO4).

[illegible]

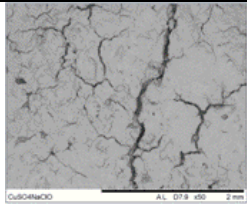
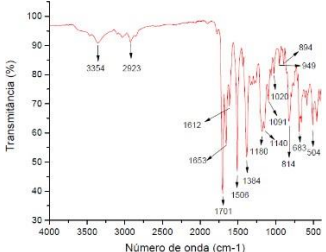
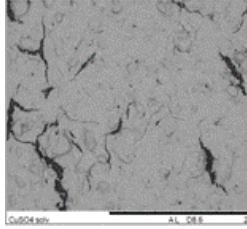
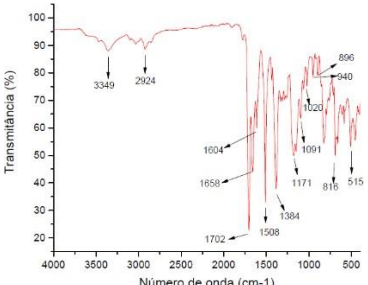
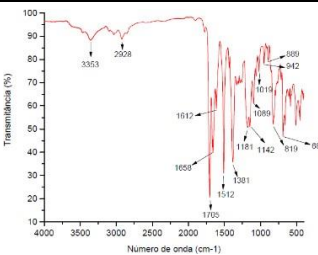
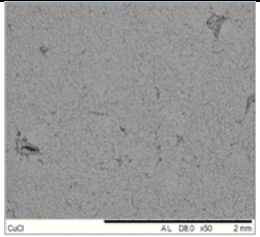
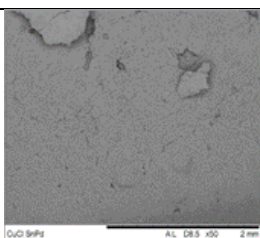
SnCl₂ e AgNO₃ (0.2 g/l e 0.6 g/l)	91.8	76.3	38.3	206.4	Sem analizar	68.9	Sem analizar	76.5	22.43	Sem analizar
NaClO (50 ml/l)	74.4	70.1	32.2	1.72	Sem analizar	83.4		80.9	61.8	182
NaClO (150 ml/l)	78.3	69.1	31.4	76.7	Sem analizar	71.2	Sem analizar	79.4	32.03	Sem analizar
NaClO (300 ml/l)	81.9	79.6	46.4	118.4	Sem analizar	48.0	Sem analizar	87.5	31.2	Sem analizar
Solventes (10%)	92.0	82.5	45.7	82.4				85.4	52.28	39
Solventes (20%)	92.3	81.7	36.8	82.5			Sem analizar	84.6	28.41	Sem analizar

Tabela 55. Resumo dos parâmetros realizados para a energia de superfície e das medidas de caracterização desenvolvidas na Poliimida PIR 003 (com precursor de CuCl).

	Poliimida PIR 003 (com precursor de CuCl)									
Tratamentos de funcionalização	Ângulo de contato			Energia de superfície	FTIR	DRX (dados do Cu)	MEV com amplitude de 50x	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)	Espessura de recobrimento (um)
	Água destilada	Glycerol	Diiodo-metano							
Sem tratamento	78.4	87.8	28.2	92.6		48.7		62.7	35.3	Sem analisar
SnCl ₂ e PdCl ₂ (0.1 g/l e 0.2 g/l)	92.8	80.1	42.8	57.5	Sem analisar	43.2	Sem analisar	94.9	47.6	96.0
SnCl ₂ e PdCl ₂ (0.2 g/l e 0.6 g/l)	85.1	78.2	40.8	116.5	Sem analisar	64.2		79.4	25.4	Sem Analizar
SnCl ₂ e AgNO ₃ (0.1 g/l e 0.06 g/l)	91.7	79.6	36.8	150.0	Sem analisar	42.8	Sem analisar	80.0	23.4	27.0

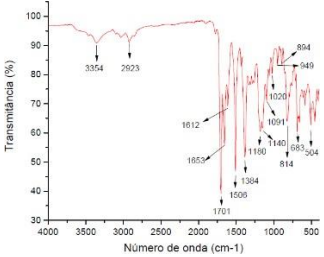
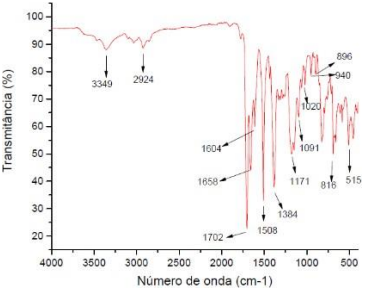
SnCl₂ e AgNO₃ (0.2 g/l e 0.6 g/l)	91.8	76.3	38.3	206.4	Sem analizar	20.9	Sem analizar	76.5	22.4	Sem analizar
NaClO (50 ml/l)	74.4	70.1	32.2	1.72	Sem analizar	58.9	Sem analizar	80.9	61.8	182.0
NaClO (150 ml/l)	78.3	69.1	31.4	76.7	Sem analizar	32.8	Sem analizar	79.4	32.0	Sem analizar
NaClO (300 ml/l)	81.9	79.6	46.4	118.4	Sem analizar	10.3	Sem analizar	87.5	31.2	Sem analizar
Solventes (10%)	92.0	82.5	45.7	82.4		32.5	Sem analizar	85.4	52.3	39.0
Solventes (20%)	92.3	81.7	36.8	82.5		40.3	Sem analizar	84.6	28.4	Sem analizar

Tabela 56. Resumo dos parâmetros realizados para a energia de superfície e das medidas de caracterização desenvolvidas na Poliimida Fita Kapton (com precursor de CuSO_4).

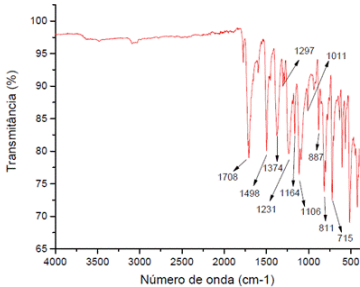
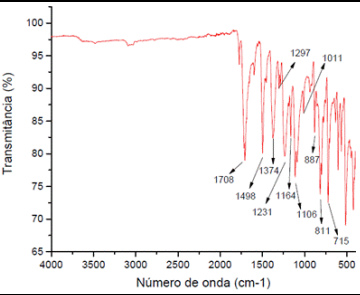
Tratamentos de funcionalização	Poliimida Fita Kapton (com precursor de CuSO_4)							
	Ângulo de contato			Energia de superfície	FTIR	DRX (dados do Cu)	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)
	Água destilada	Glycerol	Diiodo-metano					
Sem tratamento	99.4	71.9	37.4	57.5		Sem analisar	Sem analisar	Sem analisar
SnCl_2 e PdCl_2 (0.1 g/l e 0.2 g/l)	98.0	80.4	42.0	101.6	Sem analisar	71.4	87.5	41.0
SnCl_2 e PdCl_2 (0.2 g/l e 0.6 g/l)	97.1	72.4	34.5	8.2	Sem analisar	64.7	87.8	21.7
SnCl_2 e AgNO_3 (0.1 g/l e 0.06 g/l)	93.3	78.8	38.8	72.5	Sem analisar	83.4	96.4	47.9
SnCl_2 e AgNO_3 (0.2 g/l e 0.6 g/l)	86.5	73.8	42.9	56.9	Sem analisar	86.2	99.2	29.0
NaClO (50 ml/l)	87.0	70.3	38.3	81.9	Sem analisar	71.9	94.3	49.2
NaClO (150 ml/l)	86.3	73.1	42.1	57.8	Sem analisar	72.9	89.8	53.7
NaClO (300 ml/l)	91.6	78.7	51.6	101.9	Sem analisar	84.7	97.7	20.6

Tabela 57. Resumo dos parâmetros realizados para a energia de superfície e das medidas de caracterização desenvolvidas na Poliimida Fita Kapton (com precursor de CuCl).

	Poliimida Fita Kapton (com precursor de CuCl)							
Tratamentos de funcionalização	Ângulo de contato			Energia de superfície	FTIR	DRX (dados do Cu)	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)
	Água destilada	Glycerol	Diiodo-metano					
Sem tratamento	99.4	71.9	37.4	57.5		Sem analisar	Sem analisar	Sem analisar
SnCl ₂ e PdCl ₂ (0.1 g/l e 0.2 g/l)	98.0	80.4	42.0	101.6	Sem analisar	52.3	91.8	41.1
SnCl ₂ e PdCl ₂ (0.2 g/l e 0.6 g/l)	97.1	72.4	34.5	8.2	Sem analisar	35.9	98.8	27.9
SnCl ₂ e AgNO ₃ (0.1 g/l e 0.06 g/l)	93.3	78.8	38.8	72.5	Sem analisar	43.8	98.9	32.4
SnCl ₂ e AgNO ₃ (0.2 g/l e 0.6 g/l)	86.5	73.8	42.9	56.9	Sem analisar	23.3	96.1	50.9
NaClO (50 ml/l)	87.0	70.3	38.3	81.9	Sem analisar	33.4	94.3	35.5
NaClO (150 ml/l)	86.3	73.1	42.1	57.8	Sem analisar	20.0	94.0	38.0
NaClO (300 ml/l)	91.6	78.7	51.6	101.9	Sem analisar	15.0	96.7	45.5

6 Conclusões

As membranas de poliimida PIR 003, foram sintetizadas em atmosfera inerte a diferentes concentrações de 2,5%, 7,5% e 12,5%, a fim de obter uma boa qualidade para posterior uso nos recobrimentos, uma ótima qualidade foi obtida na concentração de 7,5%, sem defeitos superficiais (bolhas ou trincas).

O modelo matemático obtido, utiliza fórmulas matemáticas para representar a relação entre diferentes variáveis, e com a variável de resposta, para o processo de redução com H₂ se avaliaram a temperatura, fluxo e tempo, na qual a temperatura e o fluxo mostraram ser variáveis significativas, com uma conversação de 65.47% de cobre metálico em 233,33 °C e de 6.6 ml/s de H₂ junto com Ar.

$$Y = 41.62 - 0.31A - 15.76B + 0.13AB$$

Para o caso da avaliação por FTIR, a presença dos grupos contendo o nitrogênio, só esteve presente na poliimida PIR 003 (presença de aminas primarias, secundarias e terciarias), as quais são as que promovem as interações cobre-poliimida. Para o caso da fita kapton o revestimento fino que apresentam a base de silicone (com ausência de grupos aminos primarios afines à adesão), pode ter sido a razão pela qual, não se obteve nenhuma aderência com o cobre metálico na redução com H₂. E da medida do análise do TGA para a poliimida PIR 003, indicaram uma temperatura de preservação de propriedades fisicoquímicas de até 230°C.

As medidas de ângulo de contato permitiram calcular a energia de superfície, de cada uma das poliimidas funcionalizadas quimicamente, para o caso da poliimida PIR 003, quanto mais baixa a energia de superfície maior a probabilidade de adesão, no caso da poliimida PIR 003, foram com os tratamentos de Sn/Pd (0.1/0.2 g/l e 0.2/0.6 g/l) de 12 e 56 mJ/m² respectivamente e do NaClO 50 ml/l de 72 mJ/m², na fita kapton só se obteve uma redução de energia de superfície com o tratamento de Sn/Pd (0.2/0.6 g/l) de 11 mJ/m².

Houve uma relação direta em obter os valores maiores de tamanho de cristalito e a espessura junto com os menores valores de energia de superfície só para o caso da poliimida PIR 003 com o precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, com o tratamento de NaClO 50 ml/l, se obteve o tamanho de cristalito de 61.8 nm e espessura de recobrimento de 182 μm , a segunda espessura maior do recobrimento foi com o tratamento de Sn/Pd (0.1/0.2 g/l) com tamanho de cristalito de 47.62 nm e de espessura de recobrimento de 96 μm . Para o caso do recobrimento da poliimida PIR 003-cobre, com o precursor de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, só foi avaliado o tratamento de maior conversão de cobre metálico, que foi com o tratamento de Sn/Ag (0.2/0.6 g/l), que se obteve um tamanho de cristalito de 30.36 nm e espessura de recobrimento de 50 μm . Para o caso da Fita Kapton pela deficiência na adesão do cobre metálico em nenhum dos tratamentos, não foi possível medir a espessura mas sim o tamanho de cristalito, para o caso do recobrimento com o precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, o que deu maior tamanho de cristalito de 53,73 nm foi com o tratamento de NaClO 150 ml/l, para o caso com o precursor de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi de 50,85 nm, com o tratamento de Sn/Ag (0.2/0.6 g/l).

Respeito à análise do DRX dos recobrimentos poliimida PIR 003-cobre, com o precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, os resultados do recobrimento sem tratamento de funcionalização, e que deram picos maiores definidos para o cobre metálico Sn/Pd (0.1/0.2 g/l), Sn/Ag (0.1/0.06 g/l), NaClO ao 50 ml/l e com os solventes ao 10%, representando uma conversão de 86.12%, 85,94%, 81.44%, 83.35% e 80.29% respectivamente. Para o caso do recobrimento com o precursor de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o único tratamento com o pico do cobre metálico se mostrou mais perceptível foi com o tratamento de Sn/Pd (0.2/0.6 g/l), com uma conversão ao 64.18% de cobre metálico.

Para o caso dos espectros de DRX, nos recobrimentos na Fita Kapton, com o precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, os que obtiveram maiores picos perceptíveis do cobre metálico, foram os tratamentos de Sn/Ag (0.2/0.6 g/l), NaClO 300 ml/l e do Sn/Ag (0.1/0.06 g/l), representando uma conversão de cobre de 86.18%, 84.69% e 83.37% respectivamente. E para o caso com o precursor de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o tratamento que apresentou maior pico perceptível do cobre metálico foi com o Sn/Pd (0.1/0.2 g/l) de 52.31%.

O MEV do recobrimento da poliimida PIR 003-cobre, com o precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sem tratamento de funcionalização apresentou varios defeitos superficiais, já com o tratamento Sn/Pd (0.1/0.2 g/l) apresentou menores fissuras, mostrando maior

regularidade de superfície, mas no caso do tratamento de Sn/Ag (0.1/0.06 g/l) se apresentaram muitas fissuras, irregularidade de superfície, no caso do tratamento com o NaClO ao 50 ml/l, as fissuras são leves e finalmente no caso do tratamento com o solvente ao 10% se apresentaram poucas fissuras, mas com algumas de profundidades fortes. E para o MEV com o precursor do recobrimento da poliimida PIR 003, com o precursor do $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o recobrimento sem tratamento de funcionalização e do tratamento de Sn/Pd (0.2/0.6 g/l), apresentou uma morfologia bastante regular, em comparação com os outros tratamentos.

O teste de adesão só foi realizado para o recobrimento de poliimida PIR 003-Cu com o precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, para o caso do recobrimento sem tratamento teve uma força de tração aproximada de 4MPa e no caso do tratamento Sn/Pd (0.1/0.2 g/l) uma média aproximada de 10 MPa.

Finalmente, pode-se dizer que os tratamentos de NaClO ao 50 ml/l e o Sn/Pd (0.1/0.2 g/l), mostraram uma melhor afinidade com o cobre, nas medidas já avaliadas com baixa energia de superfície, e maior espessura e tamanho de cristalito na poliimida PIR 003-Cu com o precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

7

Trabalhos futuros

- ✚ Estudar a influência do pH na síntese do polímero, porque teria uma influência proporcional no aumento de ligações, para ativar os grupos aminos primarios, que são os responsáveis pela adesão com os metais.
- ✚ Avaliar a influência do peso molecular de outros polímeros afines com metais, na adesão do recobrimento.
- ✚ Testar com os organossilanos, que são frequentemente usados como modificadores monoméricos de vidro, metal ou em superficies de polímero. Além disso, os silanos também são capazes de promover a adesão por acoplamento de dois materiais diferentes. Eles agem como ponte química entre os dois materiais na interface, entre o polímero e o metal neste caso.

8

Refêrencias Bibliográficas

AWAJA, F. et al. Adhesion of polymers : Progress in Polymer Science, v 34, n 21, p. 948-968, 28 may. 2009.

ABADIE M. J., et al., Practical Guide to Polyimides, Processable Aromatic Polyimides Base Non-traditional Raw Materials, first edition [s.n], UK, 2007

AYRES, H.; TORRES, F.; PONCE, M. Diseños Experimentales su Aplicación en Ingeniería de Procesos. 2000

BAE T.H., TAK T.M., Effect of TiO₂ nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration, J.Membr.Sci.249 (2005)1-8.

CHARBONNIER. M., et al., New developments in the adhesion promotion of electroless Ni or Cu films to polyimide substrates, Vol. 2, pp. 289-314, Ed. K.L. Mittal, 2003

CRITCHLEY. J .P. Encyclopedia of Physical Science and Technology, Third Edition, Article Polymers, Thermally Stable, p 775-807, 2001

CRITCHLEY. J .P. et al. Heat Resistant Polymers. New York: [s.n], 1986

DANZIGER, M., VOITUS, W., Surface modification of polyimide to improve its adhesion to deposited copper layer. Polyimides and other High Temperature Polymers, Vol. 2, pp. 315-329 Ed. K.L. Mittal, 2003.

DAY M. R., Nanometal- Polymer Hybrid, ADVANCED MATERIALS & PROCESSES, Michigan, 2008

ESCORIHUELA. S., et al., Gas Separation Properties of Polyimide Thin Films on Ceramic Supports for High Temperature Applications, MDPI, 2018

FRIEDRICH, J., Metal-Polymer Systems, Interface Design and Chemical Bonding. Germany: [s.n], 2018

GEORGIA V. V. V. et al., Caracterização Físico-Química da Superfície de Recobrimentos de Poli(Tereftalato de Etileno). Universidade Federal de Pernambuco. Polímeros: Ciência e Tecnologia. [s.l: s.n.], 1999.

GHANEM, A.; LANG, Y. Introduction to polymer adhesión. Department of process engineering and applied science, Dalhousie University, 1360 Barrington Street, Halifax, Nova Scotia, Canada: [s.n], 13 august 2017.

- GHUMATKAR, A. et al., Influence of Adherend Surface Roughness on the Adhesive Bond Strength. *Latin American Journal of Solids and Structures* V. 13, n. 15, [s.l.], India, 2016.
- GRYAZNOV V. M., et al., Preparation and catalysis over palladium composite membranes. *Appl Catal A* 96:15-23, (1993).
- ISMAIL., A. F., et al., *Gas Separation Membranes. Polymeric and Inorganic*. Springer International Publishing Switzerland., DOI 10.1007/978-3-319-01095-3, 2015
- FERREIRA, M. B. H.; Comparação entre as técnicas difração de raios-x e DSC na obtenção do grau de cristalinidade do PP e do PEAD. [s.l.] Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
- MACÍAS, M. A.; Cálculo e implementación de la función de resolución instrumental en el refinamiento estructural para el cálculo de la microestructura, cuantificación de fases y caracterización estructural por difracción de rayos-X de muestras policristalinas.[s.l.], Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2009.
- MEYERS, R. A., *Physical Science and Technology Polymers Academic*, Third Edition, 2001.
- MITTAL. K. L., *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*, Volume 2, First edition, Boston: [s.n], 2003
- MONFARED. J. S. Z., et al., *Polymer Composites Containing Functionalized Nanoparticles and the Environment*, Faculty of engineering and natural sciences, materials science and nano engineering, Sabanci University, Tuzla, Istanbul, Turkey, 2019.
- NICOLAIS L., CAROTENUTO G., *Metal-Polymer Nanocomposites*, Institute of Composite and Biomedical Materials National Research Council Naples, Italy, 2005
- LIMA, C. R. C., et al., Estudo das características de revestimentos poliméricos aplicados por aspersão térmica para proteção contra desgaste e corrosão de substratos metálicos. *Soldag. Insp.* São Paulo, Vol. 17, Nº. 4, p.369-375, 2012
- PAVIA., D. L., et al., *Introdução à Espectroscopia*, 5th edição, 2015
- PRAMODA, T.S., et al., Characterization and thermal degradation of polyimide and polyamide liquid crystalline polymers, *Polymer Degradation and Stability*, pp. 365-374, 1999.
- PU DF, et al Order-enhanced silver nanowire networks fabricated by two-step dip-coating as polymer solar cell electrodes. *RSC Adv* 5(122):100725-100729, 2015
- RAMOS, M. C., Estudo das propriedades estruturais e da dinâmica de nucleação do óxido de cobre nanoestruturado produzido por mecano-síntese. [s.l.], Universidade Federal do Amazonas, 2014.

- RANGEL, W., M., Síntese de nanopartículas de óxido de cobre (II) pelo método de coprecipitação. [s.l.], Universidade Federal de Santa Catarina, 2014
- LEE, L. L. et al., Study on the structure and adhesion of copper thin films on chemically modified polyimide surfaces. *Polyimides and other High Temperature Polymers*, Vol. 2, pp. 331-343 Ed. K.L. Mittal, 2003.
- RODRÍGUEZ, J. A.; FERNÁNDEZ G., M. Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials. New Jersey: John Wiley and Sons, 2007.
- RODRÍGUEZ, J. H. T., Análisis de Métodos y Técnicas de Caracterización de Materiales Nanoestructurados. [s.l.], Centro de Investigación de Química Aplicada, 2009.
- SILVERSTEIN, R., M., et al., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 8th Edition, ISBN: 978-0-470-61637-6, 2014
- SCHUSTER, J.M., et al., Analysis of the results of surface free energy measurement of Ti6Al4V by different methods. *Procedia Materials Science* V 8, p 732-741, 2013
- SPANGE, S., et al. Adsorption of Poly(vinyl formamide-co-vinyl amine) (PVFA-co-PVAm) onto Metal Surfaces. *Progr Colloid Polym Sci*. 132: 110-116, 2006
- TANG X., YAN X., Dip-coating for fibrous materials: mechanism, methods and applications, Review Paper: Functional Coatings, Thin Films and Membranes (including deposition techniques), New York, 2016.
- TEZCAN, S., et al., C. (2003) The effect of surface roughness on strength of adhesively bonded cylindrical components, *Journal of material processing technology*. Volume 142: 82-86, 2003.
- TURUNEN. M.P.K., et al., Effects of surface treatment on the adhesion of copper to a hybrid polymer material. *Journal of Materials Research*, Volume 18, Pages 2697-2707, 2003.
- VICENTE, C.M.S et al., Simple measurement of Surface free energy using a web cam, *Revista Brasileira de Ensino de Física* v. 34, n. 3, 3312, 2012
- STAROSTINA, I. et al. Polymer Surfaces and Interfaces: Acid-Base Interactions and Adhesion in Polymer-Metal Systems. *AAP Research Notes on Polymer Engineering Science&Technology*: [s.n.], 2014.
- YIN, J., DENG, B., Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment, *Journal of Membrane Science*, pp. 256-275, 2015
- YOUNG SOO LIM, et al. Interfacial Structure and Electrical Properties of Transparent Conducting ZnO Thin Films on Polymer Substrates. *Microsc. Microanal*, 19,S5 131-135, 2013.

ZHU X. et al. Membrane surfaces immobilized with ionic or reduced silver and their anti-biofouling performances, v 363, p 278-286, 2010

ZENKIEWICZ, M., Methods for the calculation of surface free energy of solids. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 24, Issue 1, 2007

9 Anexos

ANEXO 1

Tabela 58 Soma dos quadrados dos efeitos para cada tratamento.

	Xo	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
[X]T[Y]	164.99	133.11	120.55	14.05	124.25	-2.15	-5.39	1.49
SSXj		2214.78	1816.54	24.68	1929.76	0.58	3.63	0.28

ANEXO 2

Tabela 59 Pontos de percentagem de distribuição F: pontos superiores a 1% (Ayres, Torres e Ponce, 2000)

Tabela 7. Limites unilaterais da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 1,0% de probabilidade.

GL	V1																			
V2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	40	60	120	240
1	4052.2	4999.3	5403.5	5624.3	5764.0	5859.0	5926.3	5981.0	6022.4	6055.9	6083.4	6106.7	6125.8	6143.0	6157.0	6208.7	6286.4	6313.0	6339.5	6352.6
2	98.502	99.000	99.184	99.261	99.302	99.331	99.357	99.375	99.390	99.397	99.408	99.419	99.422	99.426	99.433	99.448	99.477	99.494	99.501	99.505
3	34.118	30.816	29.457	28.710	28.237	27.911	27.671	27.488	27.345	27.228	27.132	27.052	26.983	26.924	26.872	26.820	26.411	26.316	26.221	26.173
4	21.169	18.000	16.894	16.077	15.522	15.207	14.978	14.799	14.659	14.548	14.452	14.374	14.308	14.249	14.199	14.019	13.745	13.652	13.559	13.511
5	16.258	13.274	12.030	11.392	10.867	10.672	10.458	10.289	10.158	10.051	9.963	9.888	9.825	9.770	9.722	9.553	9.291	9.202	9.112	9.068
6	13.745	10.925	9.780	9.148	8.748	8.488	8.280	8.102	7.976	7.874	7.790	7.718	7.657	7.605	7.550	7.398	7.143	7.057	6.968	6.925
7	12.248	9.547	8.451	7.847	7.480	7.191	6.983	6.840	6.719	6.620	6.538	6.469	6.410	6.358	6.314	6.155	5.908	5.824	5.737	5.694
8	11.260	8.640	7.591	7.008	6.632	6.371	6.179	6.020	5.911	5.814	5.734	5.667	5.600	5.550	5.515	5.350	5.118	5.032	4.948	4.903
9	10.562	8.022	6.992	6.422	6.057	5.802	5.613	5.467	5.351	5.257	5.178	5.111	5.055	5.005	4.982	4.808	4.567	4.483	4.398	4.354
10	10.044	7.560	6.552	6.004	5.639	5.389	5.200	5.057	4.942	4.849	4.772	4.705	4.650	4.601	4.558	4.405	4.165	4.082	3.998	3.953
11	9.646	7.208	6.217	5.686	5.318	5.069	4.880	4.744	4.632	4.539	4.462	4.397	4.342	4.293	4.251	4.098	3.858	3.776	3.690	3.647
12	9.330	6.927	5.953	5.412	5.054	4.805	4.616	4.480	4.368	4.275	4.200	4.135	4.080	4.031	4.010	3.858	3.618	3.536	3.449	3.405
13	9.074	6.701	5.739	5.205	4.848	4.600	4.411	4.302	4.191	4.100	4.025	3.960	3.905	3.857	3.815	3.663	3.423	3.341	3.255	3.210
14	8.852	6.515	5.564	5.038	4.681	4.433	4.244	4.135	4.044	3.953	3.878	3.813	3.758	3.710	3.668	3.516	3.276	3.194	3.108	3.063
15	8.663	6.359	5.417	4.893	4.536	4.288	4.100	3.991	3.900	3.809	3.734	3.669	3.614	3.566	3.524	3.372	3.132	3.050	2.964	2.919
16	8.531	6.225	5.292	4.769	4.412	4.164	3.976	3.867	3.776	3.685	3.610	3.545	3.490	3.442	3.400	3.248	3.008	2.926	2.840	2.795
17	8.400	6.112	5.189	4.666	4.309	4.061	3.873	3.764	3.673	3.582	3.507	3.442	3.387	3.339	3.297	3.145	2.905	2.823	2.737	2.692
18	8.285	6.013	5.090	4.567	4.210	3.962	3.774	3.665	3.574	3.483	3.408	3.343	3.288	3.240	3.198	3.046	2.806	2.724	2.638	2.593
19	8.185	5.928	5.010	4.500	4.143	3.895	3.707	3.598	3.507	3.416	3.341	3.276	3.221	3.173	3.131	2.979	2.739	2.657	2.571	2.526
20	8.098	5.849	4.938	4.431	4.074	3.826	3.638	3.529	3.438	3.347	3.272	3.207	3.152	3.104	3.062	2.910	2.670	2.588	2.502	2.457
21	8.017	5.780	4.874	4.369	4.012	3.764	3.576	3.467	3.376	3.285	3.210	3.145	3.090	3.042	3.000	2.848	2.608	2.526	2.440	2.395
22	7.945	5.719	4.817	4.313	3.956	3.708	3.520	3.411	3.320	3.229	3.154	3.089	3.034	2.986	2.944	2.792	2.552	2.470	2.384	2.339
23	7.881	5.664	4.765	4.261	3.904	3.656	3.468	3.359	3.268	3.177	3.102	3.037	2.982	2.934	2.892	2.740	2.500	2.418	2.332	2.287
24	7.823	5.614	4.718	4.214	3.857	3.609	3.421	3.312	3.221	3.130	3.055	2.990	2.935	2.887	2.845	2.693	2.453	2.371	2.285	2.240
25	7.770	5.568	4.675	4.171	3.814	3.566	3.378	3.269	3.178	3.087	3.012	2.947	2.892	2.844	2.802	2.650	2.410	2.328	2.242	2.197
26	7.721	5.525	4.633	4.129	3.772	3.524	3.336	3.227	3.136	3.045	2.970	2.905	2.850	2.802	2.760	2.608	2.368	2.286	2.200	2.155
27	7.677	5.488	4.601	4.100	3.743	3.495	3.307	3.198	3.107	3.016	2.941	2.876	2.821	2.773	2.731	2.579	2.339	2.257	2.171	2.126
28	7.636	5.453	4.568	4.067	3.710	3.462	3.274	3.165	3.074	2.983	2.908	2.843	2.788	2.740	2.698	2.546	2.306	2.224	2.138	2.093
29	7.598	5.420	4.538	4.038	3.681	3.433	3.245	3.136	3.045	2.954	2.879	2.814	2.759	2.711	2.669	2.517	2.277	2.195	2.109	2.064
30	7.562	5.390	4.510	4.010	3.653	3.405	3.217	3.108	3.017	2.926	2.851	2.786	2.731	2.683	2.641	2.489	2.249	2.167	2.081	2.036
40	7.314	5.179	4.313	3.820	3.514	3.291	3.124	2.993	2.902	2.811	2.737	2.672	2.617	2.569	2.527	2.375	2.135	2.053	1.967	1.922
50	7.171	5.057	4.199	3.720	3.438	3.195	3.028	2.897	2.806	2.715	2.641	2.576	2.521	2.473	2.431	2.279	2.039	1.957	1.871	1.826
60	7.077	4.977	4.128	3.649	3.399	3.156	2.989	2.858	2.767	2.676	2.592	2.527	2.472	2.424	2.382	2.230	1.990	1.908	1.822	1.777
80	6.953	4.881	4.036	3.563	3.295	3.052	2.885	2.754	2.663	2.572	2.489	2.424	2.369	2.321	2.279	2.127	1.887	1.805	1.719	1.674
100	6.895	4.824	3.984	3.513	3.245	2.999	2.832	2.701	2.610	2.519	2.436	2.371	2.316	2.268	2.226	2.074	1.834	1.752	1.666	1.621
120	6.851	4.787	3.949	3.480	3.174	2.928	2.761	2.630	2.539	2.448	2.365	2.300	2.245	2.197	2.155	2.003	1.763	1.681	1.595	1.550
240	6.742	4.695	3.864	3.396	3.094	2.848	2.681	2.550	2.459	2.368	2.285	2.220	2.165	2.117	2.075	1.923	1.683	1.601	1.515	1.470

ANEXO 3

Tabela 60 Quadro resume para decodificar o modelo

	A	B
Nível inferior (-)	120	2.5
Nível superior (+)	240	6.5
Centro do desenho Z°	180	4.5
Raio do desenho ΔZ	60	2
Relação E	3	2.25

ANEXO 4

Tabela 61. Cálculo do vértice 7.

TESTE	ZA	ZB	Y (% Cu)
1	210.0	5.1	35.4
4	180.0	4.5	20.2
6	180.0	6.5	35.5
7	230.0	5.6	49.9

Tabela 62. Cálculo do tercer centro de gravidade.

TESTE	ZA	ZB	Y (% Cu)
1	210.0	5.1	35.4
6	180.0	6.5	35.5
7	230.0	5.6	49.5
PROMEDIO	206.7	5.7	41.2

Tabela 63. Cálculo do vértice 8.

TESTE	ZA	ZB	Y (% Cu)
1	210.0	5.1	35.4
6	180.0	6.5	35.5
7	230.0	5.6	49.5
8	233.3	7.0	70.9

Tabela 64. Cálculo do quarto centro de gravidade.

TESTE	ZA	ZB	Y (% Cu)
6	180.0	6.5	35.5
7	230.0	5.6	49.5
8	233.3	7.0	71.3
PROMEDIO	214.4	6.4	52.3

Tabela 65. Cálculo do vértice 9.

TESTE	ZA	ZB	Y (% Cu)
6	180.0	6.5	35.5
7	230.0	5.6	49.5
8	233.3	7.0	71.3
9	218.9	7.6	70.6

Tabela 66. Cálculo do quinto centro de gravidade.

TESTE	ZA	ZB	Y (% Cu)
7	230	5.6	49.5
8	233.33	7.0	71.3
9	218.89	7.6	70.3
PROMEDIO	227.41	6.7	64.1

ANEXO 5

Na Tabela 25, estão descritos os grupos funcionais presentes na poliimida, região da banda de 900 – 675 cm⁻¹, se apresentam os compostos polinucleares aromáticos, pela presença do alongamento aromático C-H, estas bandas podem ser correlacionadas por um número adjacente de átomos de hidrogênio nos anéis. (SILVERSTEIN, R., M., et al.,2014)

Para o caso do PIR 003 e do PIR 003 com solvente ao 10% se apresentou um composto aromático na banda 688 e 683, esse padrão típico é do espectro do tolueno, para os 3 casos do tratamento do PIR 003 e da fita kapton, se encontra o alongamento aromático C-H dos anéis meta-dissubstituídos (anéis 1,3 dissusbtituídos), com intensidade média na região de 819, 814, 816 e 811 cm⁻¹ respectivamente. E a banda que aparece na região de 715 cm⁻¹ da fita kapton, resulta da vibração de dobramento do anel C=C fora do plano.

Na faixa de 1260 – 1000 cm⁻¹, se encontram as regiões das vibrações de alcoois e fenois, este modo de estiramiento se combina con la vibración de estiramiento C-C adyacente, o 2-butanol (1105 cm⁻¹), 3-metil-2-butanol (1091 cm⁻¹), 1-phenyletanol (1073

cm⁻¹), 3-buten-2-ol (1058 cm⁻¹), difenilmetanol (1014 cm⁻¹), presente nos 2 casos de poliimidas. (Silverstein, R., M., et al.,2014)

Para o caso da fita kapton as bandas de estiramento C-O, na região 1297, 1231 cm⁻¹ está fortemente absorvido os ésteres aromáticos ácidos. (Silverstein, R., M., et al.,2014). Essa absorção de duas ou mais bandas, são absorvidos em frequência alta.

Na faixa de 1600 – 1450 cm⁻¹, se encontram as absorções de intensidade média a forte, as quais resultam um anel aromático, presente nos dois tipos de poliimidas. Na frequência de 1611, se da absorção de ligações duplas internas (endo) em compostos cíclicos, para o ciclopenteno, neste caso só está presente para a poliimida PIR 003. (Pavia., D. L., et al. 2015).

Para os três casos do PIR 003, se apresentam amidas substituídas com uma banda muito forte do grupo C=O, que aparece na faixa de 1653 e 1658 cm⁻¹, ((Pavia., D. L., et al. 2015).

Essas amidas primarias tem grupos de atração de elétrons ligados ao nitrogênio que aumentam a frequência de absorção, uma vez que competem efetivamente com o oxigênio carbonílico pelos elétrons do nitrogênio, aumentando assim a constante de força da ligação C = O. (Silverstein, R., M., et al.,2014)

O grupo metila (C-H), apresenta um estiramento assimétrico na bandas perto do 1375 e 2926 cm⁻¹, o qual gera um momento de dipolo e de maior intensidade do que o simétrico. O grupo carbonila (C = O), está presente em aldeídos, cetonas, na faixa de 1700-a 1710, presentes em ambas poliimidas. E um estiramento de duas bandas N-H na faixa de 3349, 3353, 3354 cm⁻¹ de amidas não substituídas (primárias), R-CO-NH₂, ((Pavia., D. L., et al. 2015).

Se apresentam com uma intensidade média correspondendo a alongamentos de vibração assimétrica e simétrica, múltiplas bandas são observadas, desde que o grupo amida produz os dímeros de conformação cis e trans no polímero.

Para os 3 casos do PIR 003 e da fita katpon se apresentam os estiramento nos anídridos cíclicos nas bandas do 1181 ao 1164 cm⁻¹, e da banda do 949 ao 940. (Silverstein, R., M., et al.,2014)

Tabela 67. Grupos funcionais das poliimidas PIR 003 e Fita kapton.

Poliimida	Tipo de vibração		Frequência
PIR 003	N - H	Estiramento de aminas e amidas primárias e secundárias	3353
PIR 003 com solventes ao 10%			3354
PIR 003 com solventes ao 20%			3349
Fita kapton			Não aplica
PIR 003	C - H	Grupo metila	1381, 2928
PIR 003 com solventes ao 10%			1384, 2923
PIR 003 com solventes ao 20%			1384, 2924
Fita kapton			1374
PIR 003	C = O	Aldeídos, cetonas	1705
PIR 003 com solventes ao 10%			1701
PIR 003 com solventes ao 20%			1702
Fita kapton			1708
PIR 003	R-CO-NR ₂	Amidas dissustituídas (terciárias)	1658
PIR 003 com solventes ao 10%			1653
PIR 003 com solventes ao 20%			1658
Fita kapton			Não aplica
PIR 003		Ciclopenteno	1612
PIR 003 com solventes ao 10%			1612
PIR 003 com solventes ao 20%			1604
Fita kapton			Não aplica
PIR 003	C = C	Ánel aromático	1512
PIR 003 com solventes ao 10%			1506
PIR 003 com solventes ao 20%			1508
Fita kapton			1498
PIR 003	C - O	Ésteres aromáticos ácidos	Não aplica
PIR 003 com solventes ao 10%			Não aplica
PIR 003 com solventes ao 20%			Não aplica
Fita kapton			1297, 1231
PIR 003	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \\ \text{C} \end{array} $	anhídridos cíclicos	1181, 942
PIR 003 com solventes ao 10%			1180, 940
PIR 003 com solventes ao 20%			1171, 949
Fita kapton			1164
PIR 003	C - O	Alcoois e fenois	1019, 1089, 1142
PIR 003 com solventes ao 10%			1020, 1091, 1140
PIR 003 com solventes ao 20%			1020, 1091
Fita kapton			1011, 1106
PIR 003	C - H	Compostos aromáticos	889, 819, 688
PIR 003 com solventes ao 10%			894, 814, 683
PIR 003 com solventes ao 20%			896, 816
Fita kapton			811, 715

ANEXO 6

Para recobrimento com precursor de CuSO₄

Intensidade Relativa (%)	Posição (2Th)	FWHML
100	35.73759	0.217464
94.06	39.04177	0.401472
21.99	48.94849	0.368016

Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHMLLeft [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	TipWidth	Matched by
32.673630	435.829200	0.267648	2.74078	9.72	0.3212	
35.737590	4483.961000	0.217464	2.51252	100.00	0.2610	
39.041770	4217.496000	0.401472	2.30716	94.06	0.4818	
46.602390	97.301510	0.669120	1.94895	2.17	0.8029	
48.948490	986.092000	0.368016	1.86089	21.99	0.4416	
53.757490	227.155300	0.669120	1.70522	5.07	0.8029	
58.627500	407.899200	0.669120	1.57465	9.10	0.8029	
61.663980	654.877400	0.468384	1.50420	14.60	0.5621	
66.512890	656.852100	0.334560	1.40583	14.65	0.4015	
68.250270	548.610500	0.602208	1.37421	12.23	0.7226	
72.588360	172.025900	0.535296	1.30241	3.84	0.6424	
75.319210	285.805900	0.669120	1.26183	6.37	0.8029	

Para recobrimento com precursor de CuSO₄ sem tratamento

Intensidade Relativa (%)	Posição (2Th)	FWHML
100	43.63046	0.1722
29.26	50.66425	0.492

Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHMLLeft [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	TipWidth	Matched by
43.630460	631.077100	0.172200	2.07456	100.00	0.2066	
50.664250	184.668600	0.492000	1.80182	29.26	0.5904	
74.350660	89.512500	0.590400	1.27584	14.18	0.7085	
90.130890	86.865530	0.492000	1.08903	13.76	0.5904	
95.402080	31.025060	0.590400	1.04231	4.92	0.7085	

Para recobrimento com precursor de CuCl

Intensidade Relativa (%)	Posição (2Th)	FWHML
100	43.53528	0.246
56.59	36.68647	0.1476
30.8	50.63067	0.3444

Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHMLeft [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	TipWidth	Matched by
36.686470	1748.887000	0.147600	2.44968	56.59	0.1771	
42.479100	486.135300	0.442800	2.12808	15.73	0.5314	
43.535280	3090.199000	0.246000	2.07888	100.00	0.2952	
50.630670	951.743400	0.344400	1.80294	30.80	0.4133	
61.545670	323.593300	0.541200	1.50681	10.47	0.6494	
74.278280	575.032400	0.492000	1.27691	18.61	0.5904	
90.145900	432.994200	0.393600	1.08888	14.01	0.4723	
95.351780	129.577300	0.344400	1.04273	4.19	0.4133	