

**Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos
poliméricos a partir dos derivados de celulose –
hidroxiethylcelulose e hidroxipropilcelulose.**

GILMARA DE OLIVEIRA MACHADO

Tese apresentada à Área Interunidades em Ciência e
Engenharia de Materiais, da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Doutor em
Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule

USP/IFSC/SBI



8-2-001587

São Carlos - 2004

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

IFSC - SBI
CLASS.....
CUTTER.....
TOMBO. 82.001587

Machado, Gilmara de Oliveira

“Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose – hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose” / Gilmara de Oliveira Machado – São Carlos, 2004

Tese (Doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2004 – páginas: 127

Área: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientadora: Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule

1. Eletrólito sólido; 2. Derivados de celulose.

1. Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE GILMARA DE OLIVEIRA MACHADO APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 19-04-2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Blautiche

Prof. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka (Orientadora e Presidente) – IQSC/USP

Yoshio Kawano

Prof. Dr. Yoshio Kawano – IQ/USP

Roberto Manuel Torresi

Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi – IQ/USP

Osvaldo Novais de Oliveira Júnior

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior – IFSC/USP

José Pedro Donoso Gonzalez

Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez – IFSC/USP

“É loucura acreditar que se conhece todas as coisas; é
sabedoria estudar sempre”
(Isaac Newton, 1643 - 1727)



Dedico esta tese à minha mãe,
Conceição Aparecida da Silva, que sempre me apoiou
incondicionalmente. Uma singela homenagem a quem
tanto amo!!!

AGRADECIMENTOS

Durante o desenvolvimento desta tese, devido à necessidade de utilização de várias técnicas experimentais, tive a oportunidade de contar com a colaboração e incentivo de muitas pessoas, que mostraram grande interesse no assunto estudado e contribuíram, de forma decisiva, na realização desta pesquisa. Manifesto minha imensa gratidão a todos!!!!

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a **Deus** que me deu a vida, saúde e força para vencer mais esta etapa, que esteve comigo em todos os dias da minha existência e me propiciou momentos tão especiais - como a realização deste trabalho.

Com sentimento de discípula agradeço a **Profa. Dra. Agnieszka Pawlicka**, pela orientação segura, afetuosa; pelo rigor e vigor. Com sua valiosa orientação, em dois anos de mestrado e quatro de doutorado, dei meus primeiros passos na pesquisa científica e com sua confiança e incentivo, tive a oportunidade de amadurecer como pesquisadora e como pessoa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - **FAPESP** - pelo apoio financeiro que viabilizou esta tese; ao assessor por suas sugestões que, seguramente, tornaram este trabalho melhor.

Os meus sinceros agradecimentos às seguintes pessoas:

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez pela sua constante dedicação ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais; por acreditar e ativamente participar da realização de Simpósios, SICEM, que vem favorecendo a interação e cooperação científica entre estudantes da pós-graduação e orientadores das diferentes unidades.

Prof. Dr. Massami Yonashiro pela presença ativa nesta pesquisa, ajuda e incentivo sempre constantes. Minha sincera amizade e respeito.

Prof. Dr. Fernando Coelho agradeço infinitamente sua disponibilidade para as discussões, pelo permanente auxílio durante a realização deste trabalho e por me indicar uma rota segura de síntese.

Prof. Yoshio Kawano expressei meu sincero reconhecimento e gratidão pela grande disponibilidade em me ajudar no projeto de estágio ao exterior e pela amizade.

Prof. Dr. Robert Emery Prud'homme pela excelente acolhida durante o estágio em seu laboratório na Universidade de Laval em Quebec e na Universidade de Montreal. Agradeço muito por proporcionar-me a liberdade de pesquisa, mas, sutilmente, guiando-me pelo melhor caminho a ser tomado durante algum impasse. Agradeço também pela confiança depositada em mim, por propiciar-me grande troca de conhecimentos com os demais estudantes do grupo, pela disponibilização de todos os recursos necessários ao desenvolvimento deste projeto e, principalmente, por sua amizade e apoio.

Prof. Dr. Antonio Aprígio da Silva Curvelo cuja sabedoria, amizade, sugestões e discussões, sempre disponíveis, me inspiraram e me guiaram ao longo desta jornada. Meu sincero reconhecimento e gratidão.

Ao prof. Dr Alessandro Gandini pela sugestão de projeto e discussões de resultados obtidos.

À prof. Dra. Elizabete Frollini pelos valiosos ensinamentos nos cursos em Tópicos em Polímeros, pelas idéias e comentários relevantes.

À profa. Dra. Ruth de Gouvêa Duarte profunda conhecedora dos meandros de nossa língua portuguesa.

Às minhas grandes amigas e amigos de estudo e de vida:

À Alessandra por sua grande amizade, companheirismo e apoio em todas as horas.

À Elizabete (Betinha) e Solange pela amizade sincera, carinho, apoio e incentivo, durante toda minha vida acadêmica.

À Karine (Kazinha) a quem naturalmente aprendi a respeitar e amar. Meu sentimento de ternura não se restringe apenas pelo trabalho em conjunto que fizemos no laboratório, mas por sua amizade e sua preocupação de irmã.

Ao Douglas Dragunski pela amizade, trabalho em conjunto e por sempre me incentivar e me tranquilizar nos momentos difíceis que enfrentei na pesquisa e em minha vida. Agradeço muito, também, por sua confiança em mim e pelas incontáveis vezes em que me prestou auxílio.

Ao meu grande amigo Mauro, pelo companheirismo e por sua amizade, sempre presente, que se iniciou em nossa graduação e permanecerá por toda nossa vida.

À Claudia (Claudinha) pela amizade, companheirismo e por sua confiança em mim e no meu trabalho.

À Nohémi (Mimi) e Rodica, minhas queridas *irmãs* de Quebec, por me receberem como a uma filha e me fazer sentir a ternura deste amor.

Aos amigos e companheiros do laboratório de Físico-Químico Orgânica de São Carlos – Joffer, Rodrigo, Luciana, César, Hoel, Beatriz, Regiane, Denise, Maria Tereza, Fernanda, Wanderson, Ilce, Gabriela, Ludmila, Rogério, Douglas de Britto, Daniel, Márcinha, Roberta e Márcia Zambon, pela amizade enriquecedora, muita ajuda, pelos bons momentos, pela convivência e frutos que dela surgiram.

Aos amigos e companheiros do laboratório da Université Laval do departamento de Ciências e Engenharia de Macromoléculas – Rodica, Holinh, Chantal, Emmanuela, Dany, Gerald, Lucien, Matthieu, Veronic e Vincent pelo companheirismo, intensa troca de conhecimento e por me receberem como parte do grupo e me tratarem com carinho e amizade.

Aos grandes amigos Guisela, Íris, Socorro, Luis Antonio, Gisele, Edith, Ndeye, Bian, Lande, Bárbara, Wade, Joani, Denise, Lailak, François, Dorien, Claudia, Bruno, Carla, Beatriz, Marcelo, Rosilei, Fernando, Franciele, Tainá, Olivier, Geane, Kaswera, Gleidston, Michele, Malick, Moema, Boubacar, Anália, Julia, Nancy; pela ajuda sempre constante, muitas trocas de idéias e grande companheirismo que se iniciou na minha estada em Quebec e continuará por toda nossa vida.

Aos assistentes de pesquisa Mauro, Silvana, Edson, Carlos, Galo e Vânia pela realização das análises instrumentais e pelas explicações.

Ao Ítalo pela amizade, impressão da tese e serviço de gráfica.

Em especial, ao técnico Luiz Carlos (Luizão) pela amizade, apoio e grande disponibilidade em me ajudar.

Com carinho, à Wladerez, secretária da Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela amizade e orientações burocráticas.

A professora de inglês Ângela - grande revisora e profunda conhecedora da língua inglesa - pela amizade, ensinamentos e revisões dos textos científicos.

As bibliotecárias do IQSC e IFSC pela atenção, correções e ajuda nas buscas e normalizações bibliográficas.

A todos os professores, alunos e funcionários do Instituto de Química e da Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais que me ajudaram na concretização deste trabalho.

Minha querida família:

Com todo amor e carinho a minha **mãe** que sempre me conduziu na busca de novos caminhos para que eu alcançasse sempre maior desenvolvimento emocional e intelectual.

Às minhas queridas irmãs **Elaine** e **Edneia** pelo companheirismo, amor e por me ajudarem nos momentos bons e nos difíceis de minha vida.

Ao meu tio **Toninho** e meu cunhado **Joel** pela amizade, incentivo, apoio e principalmente pelo enorme carinho.

À minha querida vizinha **Lázara**, in memoriam, por me propiciar grande evolução espiritual e por sua presença em nossas vidas.

À minha querida sobrinha Isabela, **Belinha**, por sua luz, ternura, alegria e encanto de criança.

A todos aqueles que de algum modo, com seu auxílio e colaboração tornaram possível a realização desta tese. Ficam aqui meus votos de agradecimento a todas as pessoas que fizeram de mim pesquisadora e, assim, proporcionaram minha evolução intelectual e amadurecimento emocional.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Eletrólitos sólidos poliméricos	1
1.2 – Celulose	3
1.3 – Características dos derivados de celulose – HEC e HPC	5
1.4 - Eletrólitos sólidos a partir de HPC oxidada e entrecruzada	7
1.4.1 – Obtenção do oxidante	7
1.4.2 – Oxidação da Hidroxipropilcelulose	8
1.4.3 – Mecanismo de reação do grupo carbonila com amina	9
1.4.4 – Reação de entrecruzamento da HPC oxidada	11
1.5 - Eletrólitos sólidos a partir de HEC plastificada com glicerol	12
1.5.1 – Características dos plastificantes	12
1.5.2 - Transições em polímeros	14
1.5.3 - Teoria da plastificação	16
1.5.4 - Constante dielétrica do plastificante	18
1.5.5 - Plastificação de polissacarídeos e obtenção do eletrólito	19
1.6 – Janelas eletrocromicas	21
Referências Bibliográficas	24
CAPÍTULO II – OBJETIVO	34
CAPÍTULO III – PARTE EXPERIMENTAL	35
3.1 – Materiais utilizados	35
3.2 – Obtenção de eletrólitos de HEC plastificada	35
3.3 – Síntese do oxidante 1-Cl-benzotriazol	36
3.4 – Síntese de HPC oxidada com 1-Cl-benzotriazol	37
3.5 – Obtenção de eletrólitos de HPC entrecruzada	38
3.6 – Teste de solubilidade da amostra de HPC oxidada e entrecruzada	39
3.7 – Espectroscopia na região do Infravermelho	39
3.8 – Medidas de condutividade	40
3.9 – Espectroscopia no UV/VIS e IR próximo	46
3.10 – Análise elementar	47
3.11 – Difração de raios-X	47
3.12 – Microscopia Eletrônica de Varredura	49
3.13 – Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	50
3.14 – Análise Térmica Gravimétrica - TGA	53
3.15 - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica – DMTA	55
Referências Bibliográficas	57
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1 - Eletrólitos sólidos de HPC entrecruzada	60
4.1.1 – Oxidação da HPC	60
4.1.2 – Entrecruzamento da HPC	65
4.1.3 – Teste de solubilidade	67
4.1.4 – Análise Térmica – DSC	68
4.1.5 - Medidas de condutividade iônica dos eletrólitos de HPC reticulada.	70
4.1.6 - Medidas de σ , ϵ , e E_i versus frequência dos eletrólitos de HPC.	75

4.1.7 – Análise Termogravimétrica – TG.....	78
4.1.8 – Espectroscopia no UV/Vis e Infravermelho próximo.....	80
4.1.9 – Microscopia Eletrônica de Varredura	81
Referências Bibliográficas	85
4.2 - Eletrólitos sólidos de HEC plastificada.....	88
4.2.1 – Medidas de condutividade iônica (σ) e temperatura de transição vítrea (T_g)	88
4.2.2 - Espectroscopia na região do UV/Vis e IR próximo	97
4.2.3 – Difratogramas de raios-X dos eletrólitos de HEC	98
4.2.4 – Análise termogravimétrica (TGA)	101
4.2.5 – Medidas de σ , ϵ_r e E_i versus frequência dos eletrólitos de HEC.....	103
4.2.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.	108
4.2.7 – DMTA dos eletrólitos de HEC	111
Referências Bibliográficas	120
V - CONCLUSÕES	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 - Celulose e seus derivados	4
Figura 1. 2 - Exemplo de hidroxipropilcelulose com DS=2,5 e MS=4	7
Figura 1. 3 - Oxidações de álcoois primários e secundários()	8
Figura 1. 4 - Reação de síntese de 1Cl-benzotriazol	8
Figura 1. 5 - Reação de oxidação da HPC com 1Cl-benzotriazol	9
Figura 1. 6 - Formação da ligação imina (base de Schiff).....	9
Figura 1. 7 - Primeira etapa da síntese de imina.....	10
Figura 1. 8 - Segunda etapa da síntese de imina.....	10
Figura 1. 9 - Reação de HPC oxidada com Jeffamina e formação de rede.....	11
Figura 1. 10 - Preparação de eletrólito sólido à base de HPC entrecruzada	11
Figura 1. 11 - Mudanças de estado físico de macromoléculas	14
Figura 1. 12 - Estrutura química da molécula de glicerol	19
Figura 1. 13 - Preparação do eletrólito a partir de HEC plastificada	20
Figura 1. 14 - Modelo de janela eletrocromica	22
Figura 3. 1 - Diagrama de impedância	41
Figura 3. 2 - Exemplo de ajuste da curva no plano complexo (semi-círculo).....	42
Figura 3. 3 - Exemplo de ajuste da curva no plano complexo (reta).....	43
Figura 3. 4 - Célula de medida de σ	44
Figura 3. 5 - Visão interna do forno	45
Figura 3. 6 - Sistema utilizado para a realização das medidas de σ	45
Figura 3. 7 - Curva simbólica de DSC	51
Figura 4. 1 - Espectro do infravermelho do oxidante	61
Figura 4. 2 - Obtenção do oxidante	61
Figura 4. 3 - Espectro da HPC, HPC oxidada (50% de oxidação) e do oxidante.....	63
Figura 4. 4 - Espectro do infravermelho da HPC oxidada (100% de oxidação).....	64
Figura 4. 5 - Determinação do tempo de oxidação da HPC	65
Figura 4. 6 - Espectro IR da HPC oxidada (a) e entrecruzada (b).....	66
Figura 4. 7 - Espectro da Jeffamina.....	66
Figura 4. 8 - Curva de DSC da HPC oxidada	68
Figura 4.9 - Curva de DSC da HPC enxertada com diamina e contendo diferentes concentrações de LiClO ₄	69
Figura 4. 10 - Condutividade em função da concentração de sal	71
Figura 4. 11 - Log (s) versus temperatura para HPC enxertada e litiada.....	71
Figura 4. 12 - Ajuste VTF para a HPC enxertada e litiada com [O]/[Li]=12	73
Figura 4. 13 - E _a e Log σ em função do teor de LiClO ₄	74
Figura 4. 14 - Constante dielétrica em função da frequência para eletrólitos com diferentes concentrações de LiClO ₄	75
Figura 4. 15 - Condutividade em função da frequência para amostras de ESP a base de HPC enxertada e contendo diferentes concentrações de LiClO ₄	76
Figura 4. 16 - Perda dielétrica em função da frequência para ESP de HPC enxertada e contendo diferentes concentrações de sal a temperatura ambiente (a) e da amostra com [O]/[Li]=6 em diferentes temperaturas (b)	78
Figura 4. 17 - Curvas termogravimétricas dos eletrólitos	79
Figura 4. 18 - Espectros de UV/Vis e infravermelho próximo dos eletrólitos de HPC entrecruzada.....	80
Figura 4. 19 - Micrografia (MEV) das superfícies dos eletrólitos de HPC, aumento de 500x.....	82
Figura 4. 20 - Micrografia (MEV) das superfícies dos eletrólitos.....	83
Figura 4. 21 - Micrografia (MEV) das superfícies dos eletrólitos.....	84
Figura 4. 22 - Curva de DSC da amostra de HEC plastificada com 48% de glicerol; o valor do pico da derivada primeira foi utilizado na determinação da T _g	89
Figura 4. 23 - Condutividade iônica em função da temperatura para amostras de HEC com sal de lítio pura e plastificada com glicerol	90
Figura 4. 24 - Mudanças na T _g e na condutividade com a variação da concentração de glicerol à temperatura de 30°C.....	91

Figura 4. 25 – Log (condutividade) versus diferentes razões de [O]/[Li] para HEC plastificada com 48% de glicerol	92
Figura 4. 26 – Mudanças na Tg e na condutividade com a variação da concentração de sal	93
Figura 4. 27 – Variação da condutividade para diferentes temperaturas.....	94
Figura 4. 28 – Termos da equação de Arrhenius em função da razão [O]/[Li] para filmes com 48% de glicerol	95
Figura 4. 29 – Espectro do UV/Vis dos eletrólitos sólidos poliméricos a base de HEC plastificada com 48% de glicerol e contendo dois teores diferentes de LiClO ₄	97
Figura 4. 30 – Difratoogramas de raios-X de HEC plastificada com diferentes quantidades de glicerol e contendo sal de lítio na concentração de [O]/[Li]=8 (a) e com 48% de glicerol e contendo diferentes quantidades de sal (b).	99
Figura 4. 31 – Curvas TGA de eletrólitos com diferentes teores de glicerol e LiClO ₄	101
Figura 4. 32 – Curvas DSC de HEC plastificada com 48% de glicerol e contendo sal de lítio na concentração de [O]/[Li]=8 – primeira e segunda corrida.....	102
Figura 4. 33 – Teor de umidade versus Tg em função da concentração de sal (a) e glicerol (b) para amostras de HEC plastificada com glicerol e contendo LiClO ₄	102
Figura 4. 34 – Medidas de ϵ_r (b), E_i (c) e σ (d) versus freqüência da tensão aplicada nos eletrólitos de HEC com diferentes teores de plastificante e σ em função da porcentagem de plastificante (a).	104
Figura 4. 35 – Medidas de σ , ϵ_r e E_i versus freqüência dos eletrólitos de HEC com diferentes teores de sal	106
Figura 4. 36 – Medidas de σ , ϵ_r e E_i versus freqüência dos eletrólitos de HEC com 48% de glicerol e [O]/[Li]=8 em diferentes temperaturas	107
Figura 4. 37 – Micrografias (MEV) da superfície dos eletrólitos com [O]/[Li]=8 e diferentes teores de glicerol	109
Figura 4. 38 – Curvas DSC para eletrólitos de HEC plastificada com glicerol.....	110
Figura 4. 39 – Micrografias (MEV) da superfície dos eletrólitos com 48% de glicerol e diferentes concentrações de sal.....	111
Figura 4. 40 – Cálculo da temperatura de transição a partir da curva de tan δ em uma dada freqüência (1Hz, Figura 4.40a) e em várias freqüências (Figura 4.40b) mostrando a dependência de E' com a freqüência.	112
Figura 4. 41 – Gráfico do módulo elástico em relação à temperatura dos eletrólitos com diferentes concentrações de plastificante (a) e com 48% de glicerol e diferentes quantidades de sal (b).	113
Figura 4. 42 – Tan δ dos eletrólitos com diferentes concentrações de plastificante (a) e diferentes quantidades de sal (b).	114
Figura 4. 43 – Ln f versus inverso da temperatura (a) e energias de ativação segundo Arrhenius calculadas a partir das curvas de tan δ a diferentes freqüências (b) para os eletrólitos com diferentes concentrações de sal.....	115
Figura 4. 44 – Ln f versus inverso da temperatura (a) e energias de ativação segundo Arrhenius calculadas a partir das curvas de Tan δ (b) para os eletrólitos com diferentes concentrações de plastificante	116
Figura 4. 45 – Gráfico do módulo plástico (E'') em função da temperatura dos eletrólitos com diferentes concentrações de plastificante (a) e com diferentes quantidades de LiClO ₄ (b).....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. 1 - Solubilidade da hidroxietilcelulose em vários solventes	5
Tabela 1. 2 - Constante dielétrica (ϵ) de plastificantes comuns	18
Tabela 3. 1 - Mudanças de massa que podem ser detectadas por técnicas de TG	54
Tabela 4.1 - Teores de C, H, N e Cl do 1Cl-benzotriazol (oxidante) e 1H-benzotriazol	62
Tabela 4.2 - Principais bandas de absorção no IR observada para a amina	66
Tabela 4.3 - Temperatura de transição vítrea em função do teor de sal	69
Tabela 4.4 - Energia de ativação em função da concentração de sal	116
Tabela 4.5 - Energia de ativação em função da concentração de plastificante	117
Tabela 4.6 - Temperatura de transição vítrea (DMTA e DSC) para eletrólitos com diferentes teores de glicerol e perclorato de lítio	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

HEC	hidroxietilcelulose
HPC	hidroxipropilcelulose
ESP	eletrólito sólido polimérico
PEO	poli(óxido de etileno)
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
R	resistência
E_a	energia de ativação
Z	impedância
ac	corrente alternada
dc	corrente contínua
ΔU	diferença de potencial
PDC	dicromato de piridínio
ϵ_r	constante dielétrica
E_i	perda dielétrica
σ	condutividade
ω	freqüência angular
f	freqüência
δ	parâmetro de solubilidade
SEM	microscopia eletrônica de varredura
TG	termogravimetria
DSC	calorimetria exploratória diferencial
IR	infravermelho
UV/VIS	ultravioleta/visível
T_g	temperatura de transição vítrea
T_m	temperatura de fusão cristalina
T_f	temperatura de fluxo
VTF	Vogel Tamman Fulcher
DMTA	análise térmica dinâmico mecânica

RESUMO

Esta tese apresenta os resultados da obtenção de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose - hidroxipropilcelulose (HPC) e hidroxietilcelulose (HEC), ambas comerciais. Para atingir os objetivos do projeto, os dois derivados passaram por diferentes processos sendo que a HEC foi modificada fisicamente por meio de plastificação com glicerol e HPC foi alterada quimicamente. A transformação química consistiu nas reações de oxidação de grupos hidroxila da HPC em grupos cetona que, em seguida, foram submetidos às reações de enxertia com diamina de poli(óxido de propileno) [Jeffamina] resultando em redes por meio de ligações imina. A adição do sal perclorato de lítio, em diferentes concentrações, na matriz plastificada ou entrecruzada, resultou na obtenção de eletrólitos sólidos poliméricos, todos na forma de filmes. A caracterização destes eletrólitos foi realizada com técnicas básicas de caracterização de materiais como: análises térmicas (DSC, TGA), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), análises estruturais (raios-X), medidas espectroscópicas (IR, UV/VIS), análise elementar, microscopia eletrônica de varredura (SEM), e, como a mais importante, medidas de condutividade iônica utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

ABSTRACT

The present thesis reports the preparation and characterization of new types of solid polymeric electrolytes (SPE) based on cellulose derivatives such as hydroxypropylcellulose (HPC) and hydroxyethylcellulose (HEC), both commercial products. Aiming to reach this purpose both derivatives were subjected to modification processes, where HEC were physically modified by plasticization process with glycerol and HPC were submitted to chemical reactions. The latter ones were promoted by the oxidation of HPC hydroxyl groups and ketone groups and then subjected to grafting with diamine poly(propylene oxide) (Jeffamine), resulting in the imine bond network formation. Different concentrations of lithium salt were added to the plasticized and grafted samples, resulting in solid polymeric electrolytes, all in the film form. The characterization of these samples was performed by thermal analysis (DSC, TGA and DMTA), X-ray diffraction (XDR), scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet/visible/near-infrared spectroscopy (UV/Vis/NIR) and, as most important, measured of ionic conductivity using the technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 - Eletrólitos sólidos poliméricos

A produção, estocagem e distribuição de energia estão entre as principais preocupações da indústria e sociedade modernas. O desenvolvimento de novos materiais sólidos para aplicação como eletrólitos oferece oportunidade para criação de novos sistemas de geração e armazenamento de energia elétrica que poderão revolucionar muitas áreas da indústria. O desenvolvimento espacial, criação de novos tipos de memória e nova arquitetura de computadores, baterias, sensores, janelas eletrocromáticas e fotocromáticas são áreas que poderão ser beneficiadas com o desenvolvimento de condutores iônicos sólidos^(1, 2).

Geralmente, a condutividade iônica é associada a líquidos, mas pode ocorrer também no estado sólido como géis, cerâmicas ou polímeros^(1, 3-5).

Eletrólito sólido polimérico consiste em um sal dissolvido em uma matriz (no caso o polímero) formando solução sólida condutora de íons. Para sua aplicação como eletrólito, o polímero deve possuir algumas propriedades, tais como caráter amorfo, capacidade de solvatar íons, baixa temperatura de transição vítrea, estabilidade eletroquímica e dimensional, resistência mecânica e possibilidade de formar filmes finos ou pastilhas^(6, 7).

Os primeiros materiais utilizados para substituição dos eletrólitos líquidos foram os géis poliméricos, ou seja, materiais poliméricos com grande quantidade de plastificante adicionada à sua composição. Estes sistemas mostraram bom desempenho relacionado à alta mobilidade iônica e alta concentração de transportadores de carga. Entretanto, não possuem estabilidade química e eletroquímica adequadas^(1, 8-10).

Foram também bastante pesquisados os eletrólitos sólidos à base de poli(óxido de etileno) (PEO) com perclorato de lítio (LiClO_4) dissolvido. Este

eletrólito possui boa condutividade iônica somente à determinadas temperaturas (na faixa de 60 a 80°C). O PEO também apresenta desvantagens de envelhecimento e ressecamento com o tempo, o que resulta em sua curta durabilidade⁽¹¹⁻¹³⁾.

Entre vários tipos de condutores iônicos investigados na última década como Ormolytes^(14,15) ou poliméricos, à base de poli(óxido de etileno-b-amida-6)⁽¹⁶⁾, encontram-se materiais baseados em precursores polissacarídeos^(17,18). Estes precursores são bastante interessantes, principalmente devido à sua grande disponibilidade na natureza, além de seu caráter renovável e biodegradável. Eles podem ser extraídos de resíduos orgânicos como bagaço de cana-de-açúcar, restos de madeira, fibras de algodão, entre outras fontes⁽¹⁹⁻²¹⁾. Assim, surgiu em nosso grupo de pesquisa o assunto de desenvolvimento e caracterização de eletrólitos sólidos à base de polissacarídeos. Inicialmente, começou-se a pesquisa com derivados de celulose⁽²²⁻²⁴⁾. A maior parte das amostras foram filmes de hidroxietilcelulose (HEC) ou hidroxipropilcelulose (HPC) entrecruzadas com diisocianatos de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno) ou enxertadas com monoisocianato de propileno. Posteriormente, com a adição do sal de lítio (LiClO₄) nessas matrizes, foram obtidos eletrólitos sólidos, com o melhor valor de condutividade iônica de $2,08 \times 10^{-5}$ à 40°C e $8,8 \times 10^{-4}$ S/cm à 60°C⁽²⁵⁾.

Mesmo com bons resultados de condutividade, a produção desses eletrólitos dependia da síntese de isocianatos a partir de aminas comerciais. Para isso é necessário o uso de trifosgênio (sólido altamente tóxico) e meio anidro. O meio anidro é requerido devido à sensibilidade das funções isocianato à presença de água; traços desse solvente levam à formação de uréia. Esse processo mostrou-se bastante oneroso e de difícil reprodutibilidade.

Uma nova proposta foi estudada, com uso de amido de milho e isocianatos comerciais. Foi realizada reação de entrecruzamento com diisocianato comercial de tolueno poli(óxido de propileno); a seguir, foi inserido sal de lítio por difusão. Foram obtidos valores de condutividade da ordem de $3,5 \times 10^{-5}$ S/cm à 30°C⁽²⁶⁾.

Com o intuito de eliminar essa etapa de síntese de isocianatos ou de sua compra, produto de difícil importação, foi utilizado, nesta tese, um novo procedimento no qual os grupos hidroxilas da HPC são previamente convertidos por oxidação a grupos cetona. A carbonila reage diretamente com as aminas de poliéter através da ligação imina, e, desta forma, propicia uma rota sintética alternativa. Utilizando como matriz HPC oxidada e entrecruzada foram preparados vários eletrólitos contendo diferentes teores de perclorato de lítio, com melhor valor de condutividade de $1,26 \times 10^{-5}$ S/cm à temperatura ambiente, valor maior que o obtido por Regiani⁽⁴²⁾ com a utilização de diisocianatos sintetizados.

Desta forma, os polímeros naturais, na forma de derivados de celulose, são ótimos candidatos para obtenção de novos materiais, neste caso com propriedades de condução iônica. Além disso, eles provem de fontes renováveis e podem ser obtidos com baixo custo, o que é interessante do ponto de vista tecnológico.

1.2 - Celulose

Os polímeros e as fibras naturais têm suscitado um interesse crescente nos últimos anos, em nível mundial, em parte devido à busca de produtos que provoquem menor impacto ambiental assim como pelas propriedades intrínsecas destes polímeros e fibras.

O Brasil é sem dúvida um país que possui um dos maiores potenciais em biomassa do mundo, além da maior extensão territorial com possibilidade de cultivo. A exploração sistemática destes recursos, visando um desenvolvimento sustentado e aplicações diversificadas daquelas que já são consideradas atualmente, pode representar inclusive uma forte alternativa de emprego no setor agrícola⁽²⁷⁾.

Logicamente, para que os polímeros e fibras naturais substituam, na medida do possível, os sintéticos, deve haver competitividade em termos de custo e propriedades. Deve-se salientar que, considerando-se o avanço da legislação referente a impacto ambiental, em alguns casos o benefício obtido quando um material biodegradável substitui um material que não o seja, supera o efeito de um eventual acréscimo no custo.

Uma idéia bastante viável, e que vem ganhando um grande interesse dos pesquisadores, é a utilização da biomassa vegetal como matéria-prima para substituição dos polímeros sintéticos. Isso implica na produção de materiais biodegradáveis, os quais não poluirão o meio ambiente, como também seriam de baixo custo comparado com as matérias-primas comumente utilizadas. Desta forma, apesar da dificuldade de se romper determinados preconceitos, vem crescendo anualmente a utilização da biomassa vegetal para a produção de novos materiais, principalmente a base de carboidratos como a celulose e o amido.

A celulose (Figura 1.1) é o polímero natural mais abundante da natureza, sendo encontrado em todas as plantas onde sua função é estrutural. Do ponto de vista químico ela é um homopolissacarídeo linear cuja unidade repetitiva é a celobiose, formada por dois anéis de β -D-glicopiranosose unidos por ligação glicosídica do tipo $\beta(1\rightarrow4)$, como mostrado na Figura 1.1. A celulose possui estrutura rígida e apresenta considerável cristalinidade, sendo insolúvel em água⁽²⁸⁻³⁰⁾.

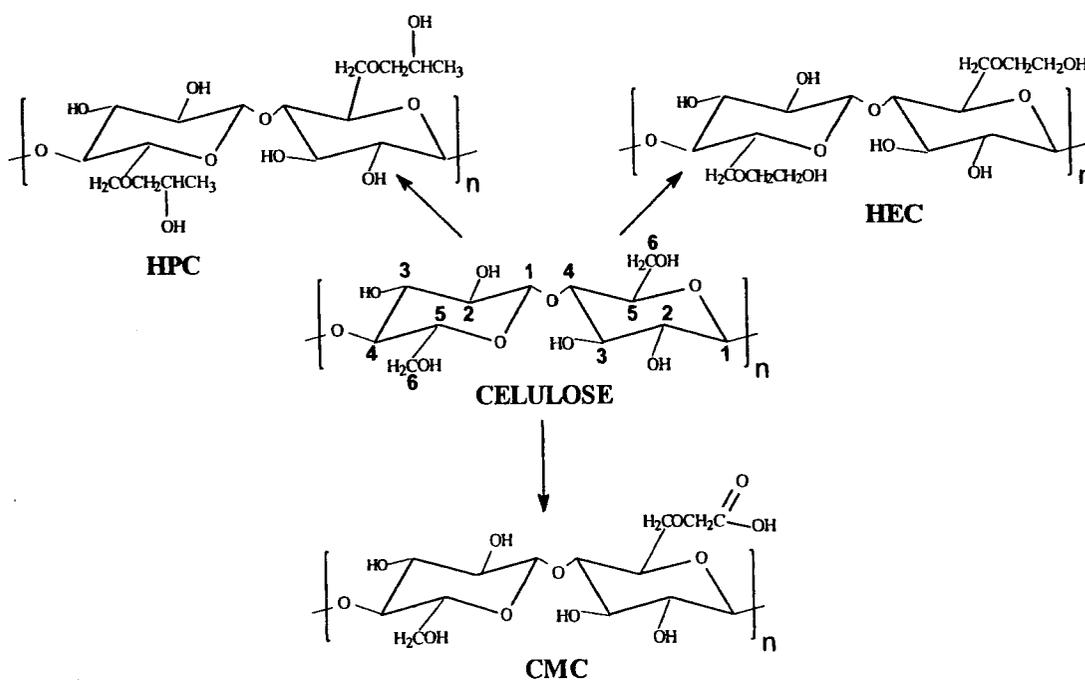


Figura 1. 1 - Celulose e seus derivados.

A estrutura rígida da celulose pode ser modificada a partir de reações de derivatização, que consistem na introdução de diversos grupos funcionais

em sua cadeia tais como éteres e ésteres. Esse processo pode desarranjar as regiões cristalinas dessa molécula e promover a formação de produtos predominantemente amorfos⁽³¹⁻³³⁾. Alguns exemplos de derivados de celulose⁽³⁴⁾ (Figura 1.1) são a carboximetilcelulose (CMC), hidroxietilcelulose (HEC) e hidroxipropilcelulose (HPC)⁽³⁵⁻³⁷⁾ sendo que para este estudo foram escolhidos os dois últimos, a HEC e a HPC.

1.3- Características dos derivados de celulose – HEC e HPC

A HEC é um polímero não iônico, solúvel em água, que apresenta a capacidade de espessar, suspender, aglutinar, emulsificar, formar películas, estabilizar, dispersar e reter água. Na síntese deste polissacarídeo, a celulose é intumescida com hidróxido de sódio para obtenção da álcali celulose que reage com óxido de etileno (CH₂-O-CH₂) na produção do éter. Nesta reação, os átomos de hidrogênio dos grupos hidroxilas da celulose são substituídos por grupos hidroxietil, os quais conferem, a esta macromolécula, solubilidade em água^(38,39) e alguns solventes orgânicos, como indicado na Tabela 1.1.

Tabela 1. 1 - Solubilidade da hidroxietilcelulose em vários solventes

Solventes	Solubilidade	Solvente	Solubilidade
Hidrocarbonetos		Ácidos	
Xileno	insolúvel	Ácido acético	pouco solúvel
Benzeno	insolúvel	Ácido fórmico	solúvel
Petrolene	insolúvel	Ésteres	
Querosene	insolúvel	Acetato de amila primário	insolúvel
Hidrocarbonetos Clorados		Acetato de etila	insolúvel
Clorobenzeno	insolúvel	Aminas	
Tetracloro de carbono; clorofórmio; diclorometano	insolúvel	Etileno diamina	solúvel
Tricloro etileno	insolúvel	Piridina	insolúvel
Dicloro etileno	insolúvel	Dietileno triamina	solúvel
Cloro de metileno	insolúvel	Éteres	
Alcoois, Glicóis		Éter isopropílico	insolúvel
Butanol	insolúvel	Éter etílico	insolúvel
Etanol (95%)	insolúvel	1,4-Dioxano	insolúvel
Metil CELLOSOLVE	insolúvel	Óleos	
Metanol	insolúvel	Óleo mineral	insolúvel
Carbitol solvente	insolúvel	Óleo de caroço de algodão	insolúvel
Aldeídos		Óleo animal	insolúvel
Butiraldeído	pouco solúvel	Óleo de linhaça	insolúvel
Formalina	solúvel	Outros	
Cetonas		Dimetil formamida	solúvel
Acetona	insolúvel	Dimetil acetamida	solúvel

Dietil cetona	insolúvel	Dimetil sulfóxido	solúvel
		Fenol	solúvel

A HPC é um éter de celulose com estrutura semelhante à da HEC (Figura 1.1), porém as hidroxilas da celulose são substituídas pelos grupos hidroxipropil. Sua síntese comercial é realizada de modo análogo à HEC mas como reagente utiliza-se óxido de propileno ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$). A solubilidade da HPC em solventes orgânicos é maior do que a solubilidade da HEC. Entretanto, por ter caráter hidrofóbico, devido à presença do grupo metila na cadeia lateral, sua solubilidade em água é menor do que a solubilidade da HEC e diminui com o aumento da temperatura, sendo insolúvel em água acima de 45°C . Bons solventes orgânicos para a HPC incluem metanol, etanol, propileno glicol, acetona, dioxano, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, fenol, clorofórmio, diclorometano e tetracloreto de carbono. Salvo misturas com metanol ou etanol, os hidrocarbonetos aromáticos apolares e os hidrocarbonetos alifáticos não dissolvem HPC^(28,29,40).

A arquitetura da molécula de HEC e HPC é comumente descrita pelo grau de substituição (DS) e pelo grau de substituição molar (MS). MS e DS descrevem a quantidade de óxido de etileno e propileno, respectivamente, que são adicionados à celulose por anel de anidroglicose.

O DS indica quantos grupos hidroxilas da cadeia de celulose reagiram com o óxido de etileno ou propileno. Seu valor é limitado a três, uma vez que há no máximo três hidroxilas, a serem substituídas, por anel de anidroglicose na cadeia de celulose (Figura 1.1). Além de ocorrer substituição nas hidroxilas da celulose, pode ocorrer, também, reação nas hidroxilas do substituinte, com crescimento da cadeia lateral. O parâmetro utilizado para expressar essa reação nas hidroxilas do substituinte é o MS.

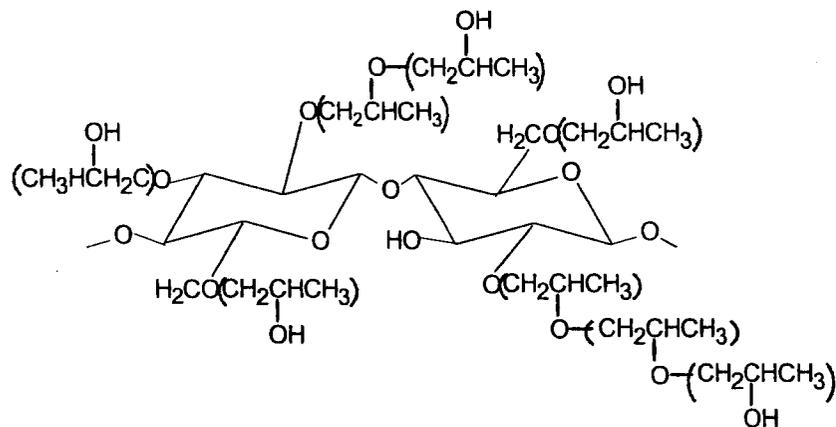


Figura 1. 2 - Exemplo de hidroxipropilcelulose com DS=2,5 e MS=4.

O MS é definido como o número médio de moles de óxido de propileno ou etileno que reagiram em cada unidade de anidroglicose. O valor de MS pode ser acima de um, sem limite superior. MS e DS, Figura 1.2, sempre são valores médios devido a ocorrência de padrões de substituição diferentes ao longo da cadeia. Outro parâmetro é o n, que representa o número de unidades repetitivas de óxido de etileno ou propileno por substituinte que pode ser adicionado enquanto o óxido de etileno ou propileno estiverem disponíveis, esta reação pode, portanto, teoricamente, continuar sem limite⁽⁴¹⁻⁴³⁾.

1.4 - Eletrólitos sólidos a partir de HPC oxidada e entrecruzada

A conversão de um grupo funcional em outro tem sido amplamente estudada em síntese orgânica; muitos compostos têm sido pesquisados e novas propriedades adquiridas. Vários trabalhos descrevem as reações de oxidação seletiva de monossacarídeos, álcoois e compostos hidroxilados em meio anidro. Segundo a literatura consegue-se a oxidação de álcoois à carbonila com escolha de reagentes e condições adequados⁽⁴⁴⁻⁶⁰⁾.

1.4.1 – Obtenção do oxidante

Entre os vários oxidantes existentes e testados nesta pesquisa há destaque para o 1-Cl-benzotriazol^(61,62) que, com alto rendimento sob condições brandas, oxida álcoois primários a aldeídos e álcoois secundários

a cetona (Figura 1.3). O produto de redução do oxidante é um sólido insolúvel o que leva a um produto de oxidação puro⁽⁶³⁾.

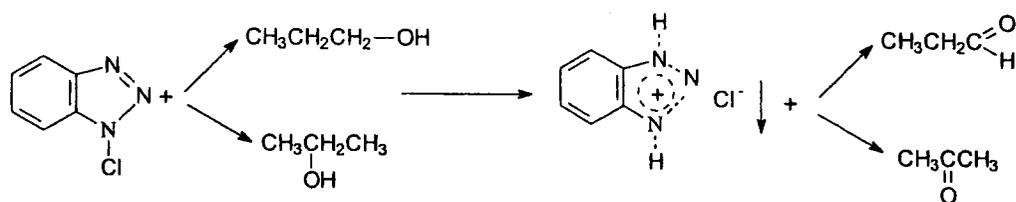


Figura 1. 3 - Oxidações de álcoois primários e secundários⁽⁶⁴⁾.

O 1-Cl-benzotriazol é relativamente fácil de preparar (Figura 1.4), a partir de 1H-benzotriazol⁽⁶⁵⁾ que inicialmente é solubilizado em ácido acético aquoso a 50% ao qual, em seguida, é adicionado hipoclorito de cálcio. O oxidante 1-Cl-benzotriazol separa-se rápida e quantitativamente.

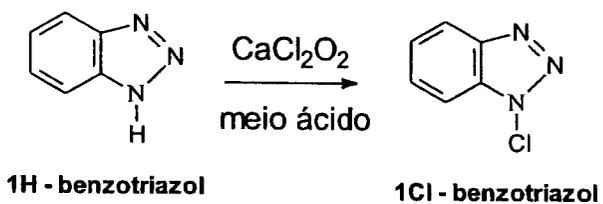


Figura 1. 4 - Reação de síntese de 1Cl-benzotriazol.

A purificação do oxidante é realizada através da solubilização em diclorometano e precipitação em éter de petróleo⁽⁶³⁾.

1.4.2 – Oxidação da Hidroxipropilcelulose

A HPC possui grupos hidroxilas secundários que podem ser oxidados à grupos cetona⁽⁶⁶⁾ como mostra a Figura 1.5.

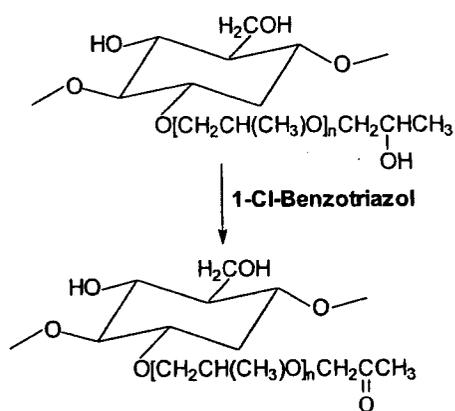


Figura 1. 5 - Reação de oxidação da HPC com 1Cl-benzotriazol.

A presença de grupos cetona na estrutura deste derivado de celulose faz com que esse polissacarídeo seja passível de sofrer reações com aminas⁽⁶⁶⁻⁶⁹⁾.

1.4.3 – Mecanismo de reação do grupo carbonila com a amina

Grupos aldeído ou cetona podem reagir com aminas primárias (Figura 1.6) para formar compostos com ligação dupla carbono-nitrogênio, chamada ligação imina ou base de Schiff⁽⁷⁰⁻⁷²⁾.

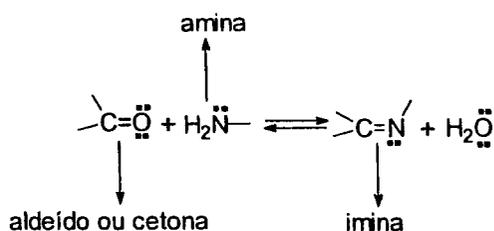


Figura 1. 6 - Formação da ligação imina (base de Schiff).

A reação é ácido catalisada, com formação lenta de imina em pH muito alto ou muito baixo; com maior velocidade em pH levemente ácido, na faixa de 4 a 5. Nas Figuras 1.7 e 1.8 estão presentes os mecanismos de reação desta síntese mostrando a importância do meio ácido para a formação da ligação imina.

Este mecanismo inicialmente propõe uma primeira etapa onde a amina adiciona-se ao grupo carbonila, com formação de um intermediário tetraédrico dipolar; há transferência de próton do nitrogênio para o oxigênio e

produção de um aminoálcool. A seguir, ocorre a protonação do oxigênio do aminoálcool pelo ácido – catalisador - o que produz um bom grupo de saída ($-\text{OH}_2^+$) e que leva a perda de uma molécula de água e formação do íon imino, como mostrado na Figura 1.7.

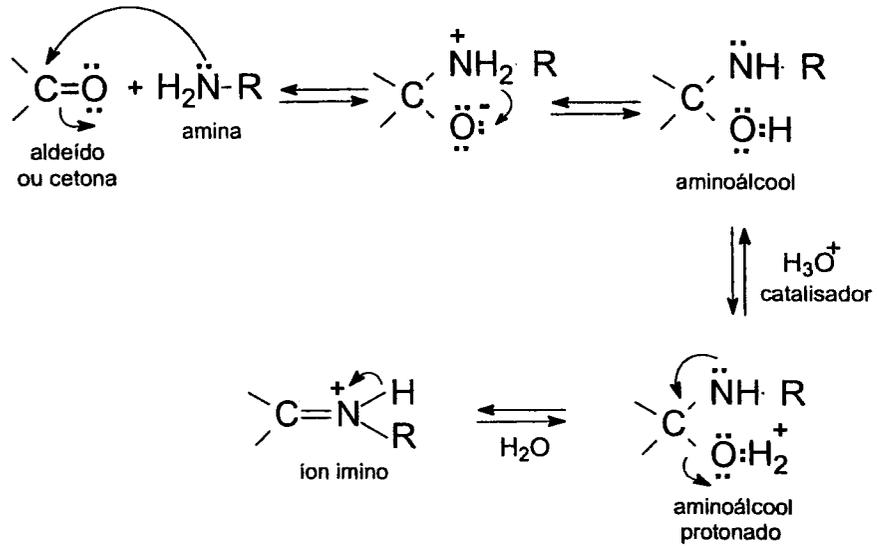


Figura 1.7 - Primeira etapa da síntese de imina.

Na segunda etapa ocorre transferência de um próton do íon imino para a água produzindo a ligação imina e regenerando o catalisador (Figura 1.8).

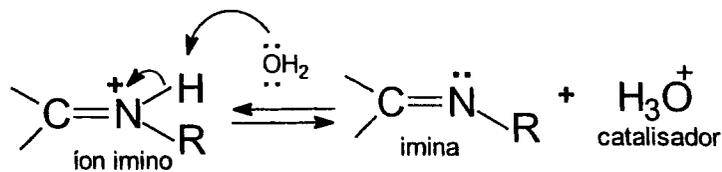


Figura 1.8 - Segunda etapa da síntese de imina.

A reação ocorre de forma lenta se a concentração de íons H_3O^+ for muito alta, uma vez que começa a ocorrer protonação da amina em considerável extensão, diminuindo a concentração de nucleófilos necessários à primeira etapa. Por outro lado, se a concentração de íons H_3O^+ é muito baixa, a reação torna-se mais lenta porque a concentração de aminoálcool protonado torna-se menor. Desta forma, um pH na faixa de 4 a 5 é o mais efetivo.

1.4.4 – Reação de entrecruzamento da HPC oxidada

A HPC oxidada pode ser utilizada como matéria-prima de partida para reações com Jeffaminas, que são mono ou diaminas de poliéteres, possibilitando entrecruzamento⁽⁶⁶⁾ da HPC com cadeias de poliéteres através da ligação imina⁽⁷³⁾, como apresentado na Figura 1.9.

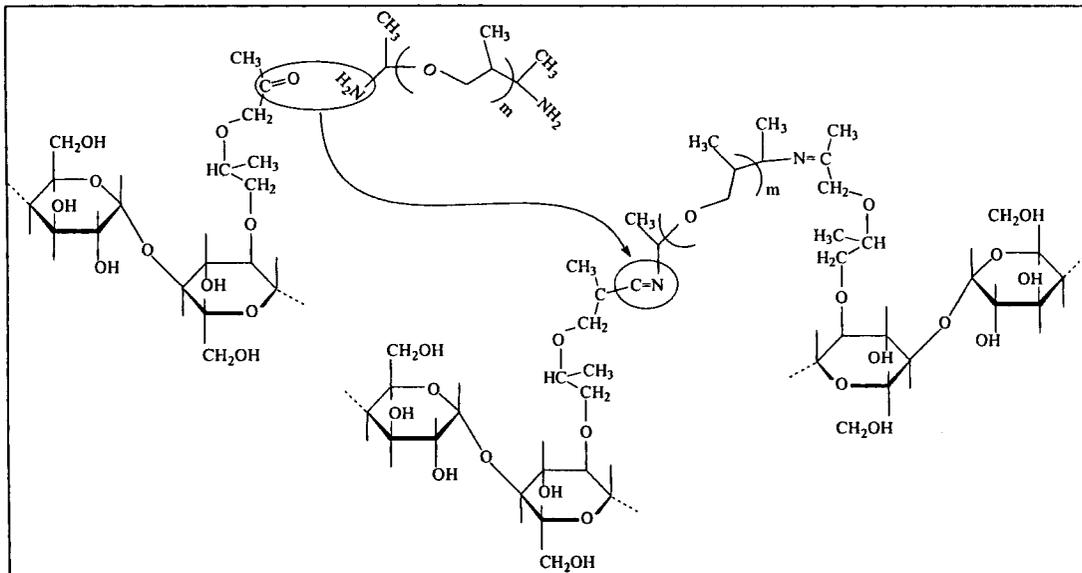


Figura 1. 9 - Reação de HPC oxidada com Jeffamina e formação de rede.

A preparação e caracterização de produtos da oxidação de HPC e posterior entrecruzamento com diamina, com o intuito de obtenção de eletrólitos sólidos através da adição de perclorato de lítio na matriz reticulada, como exemplificado no diagrama de blocos da Figura 1.10, foi um dos objetivos deste trabalho.

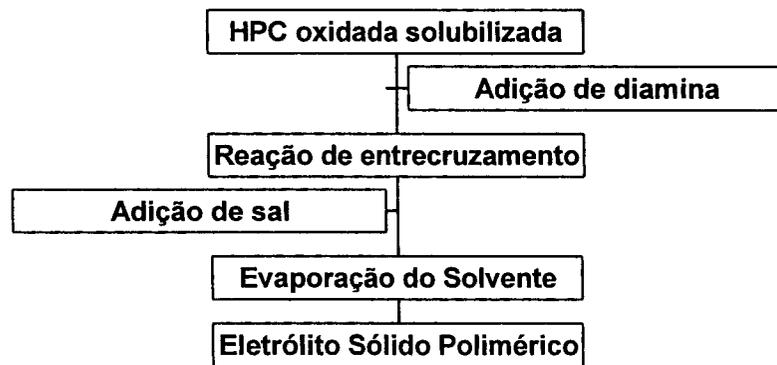


Figura 1. 10 - Preparação de eletrólitos sólidos à base de HPC entrecruzada.

O segundo objetivo, como será exposto em seguida, foi a preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos por meio de modificações físicas, ou seja, através da plastificação da hidroxietilcelulose (HEC); com a finalidade de se obter novos eletrólitos sólidos.

1.5 - Eletrólitos sólidos a partir de HEC plastificada com glicerol

Muitos plásticos usados em aplicações práticas contêm um plastificante de baixo peso molecular. Plastificantes podem ser usados, também, para mudar as propriedades mecânicas e elétricas dos eletrólitos sólidos poliméricos pela redução do grau de cristalinidade⁽⁷⁴⁾ e diminuição da temperatura de transição vítrea⁽⁷⁵⁾ do polímero matriz. Os plastificantes afetam todas as propriedades mecânicas e físicas sem alterar a natureza química das macromoléculas^(76,77).

1.5.1 – Características dos plastificantes

Os plastificantes são aditivos largamente empregados em alguns tipos de materiais poliméricos, com o objetivo de melhorar a processabilidade deles e aumentar sua flexibilidade. Em muitas circunstâncias, eles são adicionados para obtenção de ampla escala de propriedades físicas em um único polímero⁽⁷⁸⁻⁸⁰⁾.

Em termos práticos, a plastificação (ou plasticização) consiste em adicionar o plastificante através de mistura física com as moléculas do polímero para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas. Os plastificantes podem ser sólidos ou, como na maioria dos casos, líquidos de baixa volatilidade (alto ponto de ebulição)^(80,81).

Os efeitos plastificantes de óleos, bálsamos e graxas são conhecidos desde a antiguidade. O primeiro registro de utilização de plastificante em polímero data de 1865, quando se adicionou, em grandes excessos, óleo de caroço de algodão e de mamona ao nitrato de celulose. O celulóide (nitrocelulose plastificada com cânfora) foi o primeiro plástico com importância comercial, usado inicialmente para produção de películas

fotográficas e de cinema, além de ter sido o substituto do marfim, devido ao seu alto preço, na preparação de bolas de bilhar.

Em 1930 surgiu o DOP (dioctil-ftalato), um dos plastificantes de mais largo uso na atualidade. O DOP é compatível com a maioria das resinas naturais e sintéticas, polímeros vinílicos e ésteres celulósicos; sendo largamente utilizado na plastificação do PVC. Apresenta facilidade de processamento, baixa volatilidade e flexibilidade à baixas temperaturas. Dentre suas principais aplicações destacam-se mangueiras, tintas, vernizes, pisos vinílicos, adesivos, solado de calçados, estofamento de carros e móveis, revestimentos de fios e cabos elétricos e embalagens alimentícias.

Em 1934 existiam 56 plastificantes, em 1943 eram 150 e na década de 60 já eram 300. No final dos anos 70 existiam mais de 600⁽⁸⁰⁾ tipos.

As considerações críticas para seleção de um plastificante são compatibilidade, permanência, envelhecimento e seus efeitos sobre outras propriedades. Um plastificante deve ser capaz de misturar-se uniforme e homoganeamente e permanecer dissolvido quando resfriado à temperatura ambiente. Para isso, é preciso que o plastificante tenha baixa pressão de vapor e baixa taxa de difusão no polímero. Desta forma, a estabilidade do plastificante, quando misturado ao material polimérico, deve ser mantida durante o tempo de vida útil do produto plastificado⁽⁸²⁾.

Um plastificante pode migrar do material devido à volatilidade, exsudação (migração para a superfície), extração ou outras influências do meio. Pode, também, ser degradado por ação química do ambiente, radiação ou outras condições. Um plastificante pode mudar outras propriedades físicas do polímero como adesão, flamabilidade e toxicidade⁽³⁹⁾.

Na escolha do plastificante é preciso considerar sua eficiência em modificar as propriedades desejadas, tanto quanto a otimização de seus efeitos sobre outras propriedades. Desta forma, as transições que podem ocorrer nos materiais poliméricos é importante fator a ser conhecido quando se trabalha com plastificantes, pois seu desempenho está intimamente ligado a essa variável, como será observado em seguida.

1.5.2 - Transições em polímeros

Os polímeros podem sofrer mudanças de estado que alteram drasticamente suas propriedades físicas e mecânicas. Os principais fatores que influem nessas transições são temperatura da amostra, presença de tensões externas e taxa de realização do experimento (escala de tempo) utilizada para medir a transição em consideração. As temperaturas em que ocorrem tais transições são parâmetros muito importantes na engenharia de materiais poliméricos. As temperaturas de transição mais importantes no estudo do comportamento de materiais poliméricos são temperatura de fusão cristalina (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g)⁽⁸³⁾.

Com a variação da temperatura, geralmente os polímeros amorfos podem passar pelas fases e transições descritas a seguir:

- A) Estado vítreo
- B) Transição vítrea
- C) *Rubbery state* (ou estado borrachoso)
- D) Estado viscofluido

Na Figura 1.11 está representado um esquema geral dessas transições em macromoléculas amorfas.

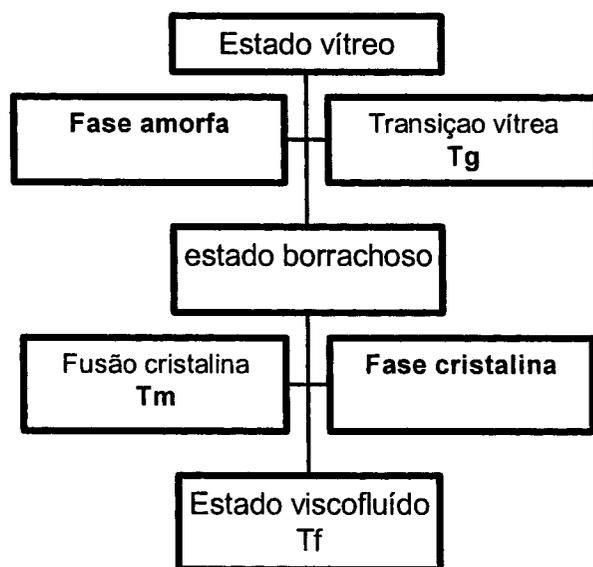


Figura 1. 11 - Mudanças de estado físico de macromoléculas amorfas.

À baixas temperatura, a interação entre as moléculas é forte; a movimentação de segmentos das cadeias (mesmo de grupos laterais) é dificultada, ocorrendo apenas vibração dos átomos em torno de sua posição de equilíbrio. Essa temperatura muito baixa depende do tipo de polímero e pode ser menor que zero grau Celsius ou, ainda, a temperatura ambiente. Se a macromolécula for submetida a resfriamento lento, dependendo da estrutura do mero, segmentos das cadeias podem se organizar e formar regiões cristalinas. A presença de cristalinidade está ligada à estrutura da macromolécula; e a simetria é fator importante na ocorrência de cristalização. Esse estado de baixa movimentação é denominado **estado vítreo**, o qual é caracterizado pela inexistência de rotações (dos átomos em torno das ligações simples) e flexibilidade, grande rigidez e comportamento que lembra a de um vidro⁽⁸⁴⁾.

Com aumento da temperatura, ocorre uma maior movimentação dos segmentos presentes na fase amorfa (devido à rotação de átomos em torno das ligações simples presentes nos segmentos das cadeias) e o polímero começa a apresentar comportamento flexível. Desta forma, o polímero passa de um estado rígido para um estado de flexibilidade. Esta transição recebe o nome de **transição vítrea**, T_g .

Aumentando ainda mais a temperatura, o polímero, em particular o elastômero, começa a se comportar como borracha. Este estado recebe o nome de **rubbery state**. A macromolécula apresenta alto grau de flexibilidade, e sob ação de força elástica se deforma e volta ao seu estado original. O estado de *rubbery state* é exclusivo de elastômeros.

No caso de polímeros semi-cristalinos, com o aumento de temperatura, é observada outra transição: a fusão (T_m) dos cristalitos, o que caracteriza a **transição de fusão** dos materiais poliméricos. A interação entre as moléculas é enfraquecida e se uma força for aplicada, as cadeias deslizam umas em relação às outras.

Se a temperatura for ainda mais elevada, aumenta a extensão dos segmentos que podem se movimentar, até que as cadeias passem a fluir como um todo; o material passa a ter capacidade de fluir quando submetido à tensão, sem resistência elástica. A temperatura em que ocorre o fluxo é

denominada T_f e esta transição caracteriza o **estado viscofluido** (estado viscoelástico). A resistência e o módulo de elasticidade (quantidade pela qual um material estende-se ou deforma-se quando é aplicada uma força ou tensão) são aproximadamente zero. Este estado é de grande importância tecnológica, por permitir o processamento do polímero⁽⁸⁵⁾.

Em moléculas pequenas, ocorre a transição líquido-vapor. Esta mudança de fase não é observada em materiais poliméricos, uma vez que a energia necessária para afastar duas macromoléculas é maior que a energia de ligação. Desta forma, ocorre degradação, mas não há volatilização.

Como será exposto a seguir, a teoria da plastificação explica de que forma a atuação do plastificante afeta as transições físicas dos polímeros.

1.5.3 - Teoria da plastificação

Uma possível forma de atuação dos plastificantes envolve a neutralização, ou redução, das forças intermoleculares do polímero pelas moléculas do plastificante. A miscibilidade com o polímero, a compatibilidade e sua permanência no sistema implicam em similaridade de forças intermoleculares de ambos os componentes.

Desta forma, os plastificantes adicionados aos polímeros atuam como solventes, provocam a separação entre as macromoléculas e, desse modo, levam à dissolução. O efeito final é a diminuição da energia necessária para os movimentos moleculares, o que caracteriza a flexibilidade. Assim, o plastificante precisa ter afinidade química, isto é, ser compatível com o polímero. A compatibilidade é função da atração relativa entre o polímero e o plastificante. Quando se adiciona um plastificante líquido a um polímero pode ocorrer uma dispersão coloidal ou molecular. Se entre ambos existir afinidade, haverá dispersão molecular, isto é, o polímero incha no plastificante e em seguida como em qualquer processo de solubilização de polímeros, forma-se a solução. Se não existir afinidade não ocorrerá inchamento, caracterizando a incompatibilidade entre ambos e a mistura permanece na forma de dispersão⁽⁸⁰⁾.

Três teorias foram propostas para explicar o mecanismo de plastificação – a teoria da lubrificação, a teoria do gel e a teoria do volume livre⁽⁸⁶⁾.

Teoria da lubrificação

A teoria da lubrificação trata a resistência à deformação como resultado da fricção molecular. O plastificante atuaria como lubrificante interno, facilitaria o movimento de uma cadeia em relação à outra, e tornaria o processamento (fluxo) mais fácil.

Teoria do gel

Segundo esta teoria o plastificante solvata o polímero e destrói interações (dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio etc) que se estabelecem entre as cadeias poliméricas, substituindo-as por interações polímero-plastificante.

Teoria do volume livre

Esta teoria tem origem no conhecimento da temperatura de transição vítrea em polímeros amorfos. Neste caso, as moléculas do plastificante são descritas como moléculas pequenas e, assim, possuem maior volume livre. A adição do plastificante tem o efeito de aumentar o volume livre do polímero plastificado o que leva a uma maior facilidade de movimento das cadeias poliméricas.

A compatibilidade entre um plastificante e um polímero, como função da constituição química destes componentes, pode ser estimada por dois parâmetros:

⇒ Parâmetro de solubilidade (δ);

⇒ Constante dielétrica (ϵ).

A inclusão da constante dielétrica como fator de controle da compatibilidade é devido a um fato prático. Alguns plastificantes com parâmetros de solubilidade e pesos moleculares semelhantes podem

conferir propriedades diferentes quando adicionados a um mesmo polímero⁽⁸⁰⁾.

O plastificante pode atuar não somente como espaçador molecular; mas também, formar ligações, embora momentâneas, com moléculas do polímero, por interações dipolo entre um grupo polar do polímero e um do plastificante. Quanto mais forte for essa interação (polímero-plastificante), menor o efeito do espaçamento, o que torna o produto mais duro e rígido, com conseqüente aumento da temperatura de transição. Porém, quando cada grupo polar do polímero fica ligado a uma ou duas moléculas de plastificante, os grupos polares das cadeias vizinhas ficam protegidos por moléculas de plastificantes sem possibilidade de interagirem entre si e, portanto, pode ocorrer diminuição na temperatura vítrea⁽⁸⁰⁾.

Desta forma, a compatibilidade não ocorre com muitos tipos de plastificantes, apesar de terem parâmetros de solubilidade semelhantes, necessitando-se, também, do conhecimento da constante dielétrica para prever a compatibilidade.

1.5.4 - Constante dielétrica do plastificante

Plastificantes que têm alta constante dielétrica também podem aumentar a dissociação dos pares iônicos do sal. A baixa viscosidade e a alta constante dielétrica do plastificante, efetivamente baixa a barreira do potencial do transporte iônico e tende a dissociar pares iônicos em anions e cátions, resultando em condutividade mais alta^(87, 88).

A constante dielétrica, grosseira indicação da polaridade do plastificante, é uma medida da habilidade do mesmo em separar cargas opostas. Assim, as atrações e repulsões eletrostáticas entre íons são menores em solventes com alta constante dielétrica. Valores de ϵ_r de alguns plastificantes estão mostrados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Constante dielétrica (ϵ_r) de plastificantes comuns

plastificante	ϵ_r
poliéteres	4-7
Dimetilsulfóxido	46
Glicerol	47
Carbonato de propileno	64
Carbonato de etileno	95

Plastificantes polares têm alta constante dielétrica e, assim, são muito bons no isolamento de cargas. A força entre duas partículas carregadas é reduzida, tornando os íons estáveis no meio, se entre elas houver um meio de alta constante dielétrica.

1.5.5 - Plastificação de polissacarídeos e obtenção do eletrólito

A mobilidade das cadeias de HEC, de modo análogo ao amido⁽⁸⁹⁾, pode ser modificada através da introdução de plastificantes⁽⁹⁰⁾.

O plastificante utilizado, glicerol, (Figura 1.12), é uma substância orgânica de baixa massa molar que, ao ser introduzida no material polimérico (HEC), promove afastamento das cadeias pela substituição de ligações de hidrogênio polímero:polímero por interações polímero:glicerol – diminuindo, assim, as forças de interação intermoleculares da HEC - o que leva a um aumento da flexibilidade das cadeias de HEC e, conseqüentemente, a uma diminuição da temperatura de transição vítrea⁽⁹¹⁾ desse polissacarídeo.

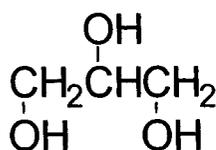


Figura 1. 12 - Estrutura química da molécula de glicerol.

Eletrólitos sólidos poliméricos com altos valores de condutividade, da ordem de 10^{-5}Scm^{-1} , tem sido estudados com a finalidade de uso comercial em dispositivos como baterias de lítio e janelas electrocrômicas⁽⁹²⁾. Pesquisas recentes comprovam que a adição de plastificantes polares capazes de interagir através de ligações de hidrogênio com o polissacarídeo e formar um complexo com o íon lítio, favorece aumento da condutividade iônica^(6,20,21,26).

A obtenção do eletrólito sólido a partir da HEC plastificada com glicerol, pode ser feita seguindo o esquema mostrado na Figura 1.13.

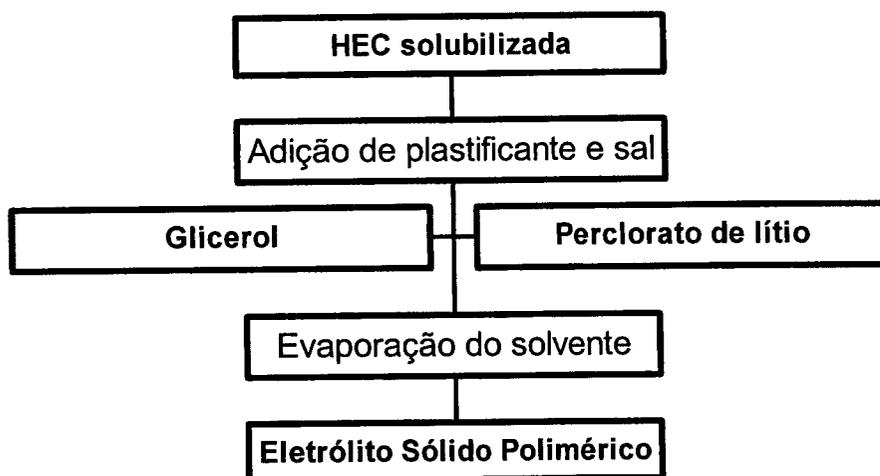


Figura 1. 13 - Preparação do eletrólito a partir de HEC plastificada.

O plastificante (glicerol) e o sal (perclorato de lítio, LiClO_4) são adicionados ao polímero previamente solubilizado, sem aquecimento externo, formando uma solução. A evaporação do solvente produz um filme, ou seja, o eletrólito sólido polimérico.

A utilização de HEC plastificada com glicerol na confecção de eletrólitos sólidos poliméricos é o novo objeto de estudo do nosso grupo de pesquisa. Dois sais foram testados; nesta pesquisa foi usado perclorato de lítio (tradicionalmente empregado na preparação de eletrólitos) e outro estudante realizou seu mestrado⁽²¹⁾ preparando eletrólitos com LiCF_3SO_3 . Neste último trabalho observou-se que o sal, que possui um contra íon maior que o perclorato de lítio, atua em conjunto com o glicerol na plastificação da HEC. Excelentes resultados foram obtidos, com condutividade da ordem de 10^{-5}Scm^{-1} à temperatura ambiente.

Paralelamente, alunos de iniciação científica⁽⁹³⁾, mestrado⁽²⁰⁾ e doutorado⁽²⁶⁾ pesquisaram a plastificação do amido rico em amilopectina com diferentes plastificantes como glicerol, etilenoglicol, sorbitol, carbonato de propileno e etileno. Foram também realizados estudos da influência do ânion nos valores de condutividade com utilização de sais de lítio como trifluorometano sulfonato de lítio (LiCF_3SO_3), cloreto de lítio (LiCl), perclorato de lítio (LiClO_4) e tetrafluorborato de lítio (LiBF_4). Foram produzidos muitos eletrólitos com diferentes teores de sais e plastificante, todos com ótimos

resultados, com condutividades na faixa de 10^{-5} e 10^{-4} S/cm em temperatura ambiente.

A fim de compreender a influência da umidade nas propriedades dos eletrólitos, foram feitos⁽⁹⁴⁾ novos estudos com filmes de amido rico em amilopectina, plastificado com glicerol e etileno glicol, contendo diferentes sais de lítio: LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiCl e LiBF_4 . Essas amostras foram acondicionadas em ambientes com diferentes umidades.

Estas pesquisas tiveram por objetivo produzir filmes de polissacarídeos modificados fisicamente a fim de obter condutores de íons (eletrólitos) para possível aplicação em janelas eletrocrômicas. Testes iniciais de preparação de janelas, com resultados animadores, também tem sido realizados utilizando os eletrólitos de amido⁽⁹⁵⁻⁹⁷⁾, e a proposta é dar início a estudos aplicando-se os eletrólitos a base de HEC.

1.6 – Janelas eletrocrômicas

Janelas Eletrocrômicas, Figura 1.14, são sistemas que mudam sua coloração com aplicação de diferença de potencial. Elas são essencialmente constituídas por filmes finos cerâmicos ou poliméricos no qual o eletrodo de trabalho (filme eletrocrômico) está separado do contra-eletrodo (filme reservatório de íons) por um eletrólito que pode ser sólido ou líquido. A mudança de cor ocorre devido à aplicação da diferença de potencial (ΔU) ou corrente nesta célula eletroquímica como mostrado em detalhes na Figura 1.14⁽⁹⁸⁻¹⁰⁰⁾.

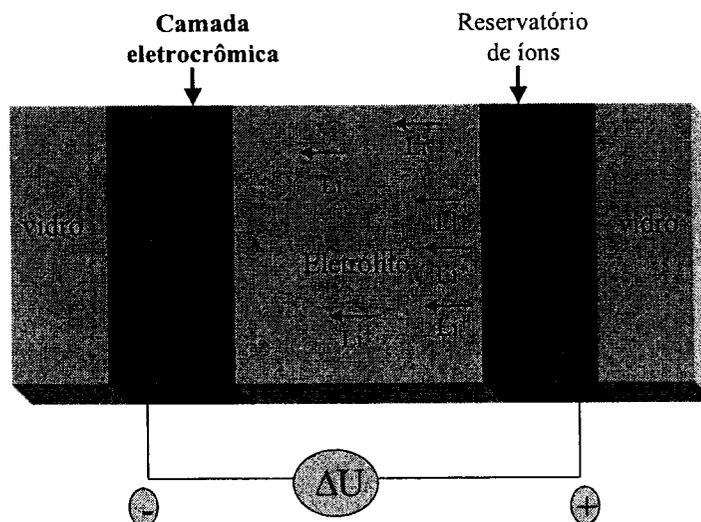


Figura 1. 14 - Modelo de janela eletrocromática.

A camada eletrocromática muda sua cor de modo persistente, mas reversível, por meio de uma reação eletroquímica; fenômeno esse chamado eletrocromismo. Eletrocromismo, portanto, é a mudança visível e reversível na transmitância e/ou reflectância associada a uma reação de oxidação/redução, eletroquimicamente induzida. A mudança de cor geralmente acontece entre um estado transparente e um estado colorido, ou entre dois estados coloridos⁽¹⁰¹⁻¹⁰³⁾.

O eletrodo eletrocromático desses dispositivos, o qual pode trabalhar tanto no modo de transmissão como de reflexão, é constituído por um vidro condutor transparente sobre o qual ocorre deposição/dissolução ou oxidação/redução do material eletrocromático^(104,105).

O contra eletrodo pode ser qualquer material que proporcione reação eletroquímica reversível, normalmente é um vidro condutor transparente (ITO – óxido de índio e estanho ou FTO – óxido de estanho com flúor) sobre o qual é depositado um filme fino, por exemplo CeO_2 ou $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ que permanece transparente em ambas as formas redox. A necessidade de um caminho óptico transparente também impõe algumas limitações ao contra-eletrodo a ser usado. Ele pode ser transparente ou eletrocromático em um modo complementar ao eletrodo eletrocromático primário. Essas necessidades não são facilmente obtidas, por isso, muito esforço tem sido feito para

caracterização de materiais capazes de assegurar a função óptica complementar desejada.

As janelas eletrocromicas, também chamadas "janelas inteligentes", por permitirem alterações da transmissão e reflexão da luz, têm ampla variedade de aplicações. O mercado potencial para dispositivos inteligentes é enorme. Os primeiros produtos comercializados foram espelhos retrovisores eletrocromicos para automóveis, os quais automaticamente diminuem a reflexão da luz quando uma luz de alta intensidade incide sobre os olhos do motorista. Industrias japonesas estão produzindo óculos eletrocromicos que atuam tanto em ambientes claros como em escuros, graças a um sistema de baterias embutido na haste dos óculos⁽¹⁰⁶⁾.

No campo da arquitetura, há possibilidade da aplicação das janelas eletrocromicas para regulagem da luminosidade e calor em ambientes fechados, diminuindo assim, o consumo de energia gasto por lâmpadas e ar-condicionados. Nos meses de verão, a janela eletrocromica pode minimizar a passagem dos raios ultravioletas e infravermelho diminuindo assim o aquecimento dos ambientes internos e no inverno o inverso. Isso demonstra que a pesquisa no campo de desenvolvimento de eletrólitos sólidos poliméricos para aplicação em dispositivos eletrocromicos além de ser interessante do ponto de vista científico, também, pode ser benéfica a população.

Referências Bibliográficas

- 1 Mc CALLUM, J. R.; VINCENT, A. C. **Polymer Electrolyte Reviews**. New York, Elsevier, 1987. 350p.
- 2 GRAY, M. F. **Solid Polymer Electrolytes**. New York, VCH, 1991. 245p.
- 3 ZOPPI, R.A.; NUNES, S.P. Uso do processo sol-gel na obtenção de materiais híbridos organo-inorgânicos: preparação, caracterização e aplicação em eletrólitos de estado sólido. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n.4, p.27-35, 1997.
- 4 LENEST, J.F.; GANDINI, A.; XU, L.; SCHOENENENBERGER, C. **Polymers for Advanced Technologies**, n.4, p.92-98, 1992.
- 5 BAUDRY, P.; AEGERTER, M. A; DEROO, D.; VALLA, B. Electrochromic window with lithium conductive polymer electrolyte. **Journal Electrochemistry Society**, v.138, n.2, p.460-465, 1991.
- 6 CHANDRASEKHAR, V. Polymer Solid Electrolytes: synthesis and structure. **Advances in Polymer Science**, v.135, A95, p.139-205, 1972.
- 7 NEYERTZ, S.; BROWN, D. Local structure and mobility of ions in polymer electrolytes. **Journal of Chemical Physics**, v.104, n.10, p.3797-3809, 1996.
- 8 FAUTEUX, D.; MASSUCCO, A.; MCLIN, M.; VANBUREN, M.; SHI, J. Lithium polymer electrolyte rechargeable battery. **Electrochimica Acta**, v.40, n.13-14, p.2185-2190, 1995.
- 9 MUNRO, B.; CONRAD, P.; KRAMER, S.; SCHMIDT, H.; ZAPP, P. Development of electrochromic cells by the sol-gel process. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.54, n.1-4, p.131-137, 1998.
- 10 OREL B.; KRASOVEC U. O.; STANGAR U.L.; JUDEINSTEIN, P. All sol-gel electrochromic devices with Li⁺ ionic conductor, WO₃ electrochromic films and SnO₂ counter-electrode film. **Journal of Sol-gel Science and Technology**, v.11, n.1, p.87-104, 1998.
- 11 BAUDRY, P.; AEGERTER, M. A.; DEROO, D.; VALLA, B. Electrochromic window with lithium conductive polymer electrolyte. **Journal of the Electrochemical Society**, v.138, n.2, p.460-465, 1991.
- 12 VELAZQUEZ-MORALES, P.; LE NEST, JF.; GANDINI, A. Polymer electrolytes derived from chitosan/polyether networks. **Electrochimica Acta**, v.43, n. 10-11, p.1275-1279, 1998.

- 13 REGIANI, A.M.; CURVELO, A.A.S.; PAWLICKA, A.; GANDINI, A.; LENEST, J.F. Polymer electrolytes derived from hydroxiethylcellulose/polyether films. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.353, p.181-189, 2000.
- 14 AVELLANEDA, C.O.; DAHMOUCHE, K.; BULHOES, L.O.S. All sol-gel electrochromic smart windows: CeO₂-TiO₂/Ormolyte/WO₃. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.374, p.113-118, 2002.
- 15 AVELLANEDA, C.O.; DAHMOUCHE, K.; BULHOES, L.O.S.; PAWLICKA, A. Characterization of an all sol-gel electrochromic device WO₃/Ormolyte/CeO₂-TiO₂. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.19, n.1-3, p. 447-451, 2000.
- 16 ZOPPI, R.A.; FONSECA, C.M.N.P.; DEPAOLI, M.A.; NUNES, S.P. Solid electrolytes based on poly(amide 6-b-ethylene oxide). **Solid State Ionics**, v.91, n.1-2, p.123-130,1996.
- 17 WAN, Y.; CREBER, K. A. M.; PEPPLEY, B.; BUI, V. T. Ionic conductivity of chitosan membranes. **Polymer**, v.44, n.4, p.1057-1065, 2003.
- 18 DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Starch based solid polymeric electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.374, p.561-568, 2002.
- 19 MACHADO, Gilmara de Oliveira. **Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada**. São Carlos, 2000. 101p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 20 GUIMARÃES, Karine Valadares. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de amido plastificado com etileno glicol, carbonato de propileno e mistura de glicol com poli(etileno glicol)**. São Carlos, 2003. 101p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. *tese 1437 ⇒ 1250
1461*
- 21 FERREIRA, Hoel Cristian Alves. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de HEC plastificada com glicerol**. São Carlos, 2002. 88p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 22 REGIANI, A.M.; MACHADO, G.O.; LENEST, J.F.; GANDINI, A.; PAWLICKA A. Cellulose derivatives as solid electrolyte matrixes. **Macromolecular Symposia**, v.175, p.45-53, 2001.
- 23 TAMBELLI, C.E.; DONOSO, J.P.; REGIANI, A.M.; PAWLICKA, A.; GANDINI, A.; LENEST, J.F. Nuclear magnetic resonance and conductivity study of HEC/polyether-based polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.46, n. 10-11, p.1665-1672, 2001.

- 24 REGIANI, A.M.; PAWLICKA, A.; CURVELO, A.A.S.; GANDINI, A.; LENEST, J.F. Electroquimical Characterization of Polymer Electrolytes based on Polyether/hydroxyethylcellulose. In: International Symposium on Natural Polymers and Composites, 3., 2000. **anais**. São Pedro, SP, IsNaPol, p.146-150.
- 25 REGIANI, A.M.; TAMBELLI, C.E.; PAWLICKA, A.; CURVELO, A.A.S.; GANDINI, A.; LENEST, J.F.; DONOSO, J.P. DSC and solid state NMR characterization of hydroxyethylcellulose/polyether films. **Polymer International**, v.49, n.9, p.960-964, 2000.
- 26 DRAGUNSKI, Douglas Cardoso. **Preparação de Eletrólitos Sólidos a partir de amido**. São Carlos, 2003. 163p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 27 FROLLINI, Elisabete. **Lignina como substituta parcial de fenol em espumas e compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas**. São Carlos, 2002. 238p. Tese (Livre Docência) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 28 FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure reactions**. New York, Walter de Gruyter, 1984. 613p.
- 29 SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. London, Academic Press, 1981. 223p.
- 30 CURVELO, Antonio Aprígio da Silva. **Processos de deslignificação organossolve**. São Carlos, 1992. 94p. Tese (Livre Docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 31 INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA. **Celulose e papel**. São Paulo, IPT, 1988. 559p.
- 32 NICHOLSON, M. D.; MERRIT, F. M. Cellulose ethers. In: NEVELL, T. P.; ZERONIAN, H. S. **Cellulose Chemistry and its Applications**. New York, John Wiley & Sons, 1985. Cap.15.
- 33 JUSTE, K. E.; MAJEWICZ, T. G. Cellulose ethers. In: MARK, H. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York, John Wiley & Sons, 1985. v.3, p.226-269.
- 34 KENNEDY, J. F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications**. Cambridge, Woodhead Pub. Ltd, 1995. v.1.
- 35 SIMON, J. Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p.107-115, 1998.

- 36 REUBEN, J. Description and analysis of cellulose ethers. In: RAYMOND, A. Y.; ROWELL, R. M. **Cellulose Structure, Modification and Hidrolysis**. New York, John Wiley & Sons, 1986. cap.8, p.149-368.
- 37 FELTCHT, U. H. Cellulose ethers – syntesis, application and analytical aspects. In: KENNEDY, J. F.; PHILLIPS, G. O.; WEDLOCK, D. J.; WILLIAMS, P. A. **Cellulose and its Derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications**. New York, John Wiley & Sons, 1985. Cap.23, p.273-284.
- 38 GLOOR, W.E.; MAHLMAN, B.H; ULLRICH, R.D. Hydroxyethylcellulose and its uses. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.42, n.10, p.2150-2153, 1950.
- 39 COHEN, S.G.; HAAS, H.C. STUDIES ON THE STRUCTURE OF HYDROXYETHYLCELLULOSE. **Journal of the American Chemical Society**, v.72, n.9, p.3954-3958, 1950.
- 40 MYASOEDOVA, V. V. **Physical chemistry of non-aqueous solutions of cellulose and its derivatives**. New York, Wiley, 2000. 196p.
- 41 FLOYD, F. L.; KOHLER, R. R.; WARD, G.A. Determination of molar substitution and degree of substitution of hydroxypropyl cellulose by nuclear magnetic resonance spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.44, n.1, p.178-181, 1972.
- 42 REGIANI, Anelise Maria. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Polissacarídeos: Síntese e Caracterização**. São Carlos, 2000. 161p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 43 REGIANI, A.M.; PAWLICKA, A.; CURVELO, A.A.S.; GANDINI, A.; LENEST, J.F. Hidroxietilcelulose enxertada com poliéteres. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n.3, p.45-50, 1999.
- 44 HAINES, A. H. **Methods for the oxidation of organic compounds: alcohols, alcohol derivates, alkyl halides, nitroalkanes, alkyl azides, caronyl copounds, hidroxyarenes and aminoarenes**. London, Academic Press, 1988. 1v.
- 45 HOLLENBERG, D. H.; KLEIN, R. S.; FOX, J. J. Pyridinium chlorochromate for the oxidation of carbohydrates. **Carbohydrate Research**, n.67, p.491-494, 1978.
- 46 COREY, E. J.; SUGGS, J. W. Pyridinium chlorochromate: an efficient reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds. **Tetrahedron Letters**, n.31, p.2647-2650, 1975.

- 47 PIANCATELLI, G.; SCETTRI, A.; D'AURIA, M. Pyridinium Chlorochromate: a versatile oxidant in organic synthesis. **Synthesis**, p.245-258, 1982.
- 48 CHAKRABORTY, V.; BORDOLOI, M. Microwave-assisted oxidation of alcohols by pyridinium chlorochromate. **Journal of Chemical Research**, v.2, p.118-119, 1999.
- 49 LEE, R. A.; DONALD, D. S. MagtrieveTM - An efficient, magnetically retrievable and recyclable oxidant. **Tetrahedron Letters**, v.38, n.22, p.3857-3860, 1997.
- 50 TIETZ, L. F.; EICHER, T. H. **Reactions and synthesis in the organic chemistry laboratory**. Mill Valley, University Science, 1989. 593p.
- 51 CARLSEN, H. J.; BRÆNDEN, J. E. Oxidation of alcohols with potassium chlorochromate. **Acta Chemica Scandinavica**, v.B41, n.5, p.313-317, 1987.
- 52 DESS, D. B.; MARTIN, J. C. A useful 12-I-5 triacetoxyperiodinane (the Dess-Martin Periodinane) for the selective oxidation of primary or secondary alcohols and a variety of related 12-I-5 species. **Journal of the American Chemical Society**, v.113, n.19, p.7277-7287, 1991.
- 53 KILJUNEN, E.; KANERVA, L. T. Chloroperoxidase-catalysed oxidation of alcohol to aldehydes. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v.9, p.163-172, 2000.
- 54 SHELDON, R. A.; ARENDS, I. W. C. E.; DIJKSMAN, A. New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis. **Calalysis Today**, v.57, p.157-166, 2000.
- 55 NISHIMURA, T.; ONOUE, T.; OHE, K.; UEMURA, S. Pd(OAc)₂-Catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by molecular oxygen. **Tetrahedron Letters**, v.39, p.6011-6014, 1998.
- 56 HANYU, A.; TAKEZAWA, E.; SAKAGUCHI, S.; ISHII, Y. Selective aerobic oxidation of primary alcohols catalyzed by a Ru(PPh₃)₃Cl-2/hydroquinone system. **Tetrahedron Letters**, v.39, n.31, p.5557-5560, 1998.
- 57 FRIEDRICH, H. B.; SINGH, N. The very efficient oxidation of alcohols by poly(4-vinylpyridine)-supported sodium ruthenate. **Tetrahedron Letters**, v.41, p.3971-3974, 2000.

- 58 COLEMAN, K. S.; COPPE, M.; THOMAS, C.; OSBORN, J. A. Catalytic oxidation of alcohols into aldehydes and ketones by an osmium-copper bifunctional system using molecular oxygen. **Tetrahedron Letters**, v.40, p.3723-3726, 1999.
- 59 PRABHAKARAN, P. V.; VENKATACHALAM, S.; NINAN, K. N. Permanganate ion supported over crosslinked polyvinylamine as an oxidising agent for alcohols. **European Polymer Journal**, v.35, p.1743-1746, 1999.
- 60 CHENG, Y. S.; LIU, W. L.; CHEN, S. H. Pyridinium chlorochromate adsorbed on alumina as a selective oxidant for primary and secondary alcohols. **Synthesis-Stuttgart**, v.3, p.223-224, 1980.
- 61 RADEMACHER, P.; KOWSKI, K.; KATRITZKY, A. R.; DENISENKO, S. N. Structural chemistry of polycyclic heteroaromatic compounds. Part 10: photoelectron spectra and electronic structures of 1-substituted 1H-benzotriazoles. **Journal of Molecular Structure**, v.513, p.47-62, 1999.
- 62 HIREMATH, R.C.; MAYANNA, S.M.; VENKATASUBRAMANIAN, N. 1-chlorobenzotriazole - a new oxidant, kinetic and synthetic aspects of its reactions. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v.49, n.3, p.122-133, 1990.
- 63 REES, C. W.; STORR, R. C. 1-Chlorobenzotriazole: a New oxidant. **Chemical Communications**, v.21, p.1305-1306, 1968.
- 64 MAYANNA, S.M.; GOWDA, C.C. Mechanism of oxidation of some aldopentoses by 1-chlorobenzotriazole. A kinetic study. **Oxidation Communications**, v.23, n.1, p.34-41, 2000.
- 65 PILLARD, D. A.; CORNELL, J. S.; DUFRESNE, D. L.; HERNANDEZ, M. T. Toxicity of Benzotriazole and Benzotriazole Derivatives to three aquatic species. **Research Note**, v.35, p.557-560, 2001.
- 66 MACHADO, G.O.; YONASHIRO, M.; PAWLICKA, A. Solid polymeric electrolytes networks of Hydroxypropyl Cellulose with Jeffamine. **Nonlinear Optics & Quantum Optics**, 2003. /no prelo/
- 67 RUIZ, M.; SASTRE, A.M.; ZIKAN, M.C.; GUIBAL, E. Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan in fixed-bed systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v.81, n.1, p.153-165, 2001.
- 68 WAN, Y.; CREBER, K.A.M.; PEPPEY, B. Ionic conductivity and related properties of crosslinked chitosan membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v.89, n.2, p.306-317, 2003.

- 69 GOY, Rejane Celi. **Materiais poliméricos para a descontaminação de meios aquosos: estudo de obtenção de quitosana entrecruzada e de sua capacidade de absorver íons.** São Carlos, 2002. 104p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 70 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic Chemistry.** Rio de Janeiro, LTC, 2001. 645p.
- 71 KOTZ, J. C. **Química & Reações químicas.** Rio de Janeiro, LTC, 1998. v.1.
- 72 VOLLHARDT, K. P. C. **Organic chemistry.** New York, W.H. Freeman, 1994. v.1.
- 73 PAWLICKA, A.; MACHADO, G. O.; GUIMARÃES, K. V.; DRAGUNSKI, D. C. Solid polymeric electrolytes obtained from modified natural polymers. **Solid State Crystals 2002: crystalline materials for optoelectronics**, v.5136, p.274-279, 2003.
- 74 BENEDICT, T. J.; BANUMATHI, S.; VELUCHAMY, A.; GANGADHARAN, R.; AHAMAD, A. Z.; RAJENDRAN, S. Characterization of plasticized solid polymer electrolyte by XRD and AC impedance methods. **Journal of Power Sources**, v.75, p.171-174, 1998.
- 75 BANDARA, L. R. A. K.; DISSANAYAKE, M. A. K. L.; MELLANDER, B. E. Ionic conductivity of plasticized (PEO)-LiCF₃SO₃ electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.43, p.1447-1451, 1998.
- 76 MORITA, M.; ARAKI, F.; KASHIWAMURA, K.; YOSHIMOTO, N.; ISHIKAWA, M. Ionic structure and conductance behavior of plasticized polymeric electrolytes containing multivalent cations. **Electrochimica Acta**, v.45, n.8-9, p.1335-1340, 2000.
- 77 STEPHAN, A. M.; KUMAR, T. P.; RENGANATHAN, N. G.; PITCHUMANI, S.; THIRUNAKARAN, K.; MUNIYANDI, N. Ionic conductivity and FT-IR studies on plasticized PCV, PMMA blend polymer electrolytes. **Journal of Power Sources**, v.89, n.1, p.80-87, 2000.
- 78 KUMAR, G. G.; MUNICHANDRAIAH, N. Effect of plasticizers on magnesium-poly(ethyleneoxide) polymer electrolyte. **Journal of electroanalytical Chemistry**, v.495, n.1, p.42-50, 2000.
- 79 XU, W.; SIOW, S. K.; GAO, Z.; LEE, S. Y. Electrochemical characterization of plasticized polyelectrolyte based on lithium-N-(4-sulfophenil) maleimide. **Electrochimica Acta**, v.44, n.13, p.2287-2296, 1999.

- 80 RABELO, M. **Aditivação de polímeros**. São Carlos, Artliber, 2000. 242p.
- 81 AVEROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. **Polymer**, v.42, n.15, p.6565-6572, 2001.
- 82 NICOTERA, I.; RAMIERI, G. A.; TERENCE, M.; CHADWICK, A. V.; WEBSTER, M. I. A study of stability of plasticized PEO electrolytes. **Solid State Ionics**, v.146, n.1-2, p.143-150, 2002.
- 83 SIMAL, A. L. **Estrutura e Propriedades dos polímeros**. São Carlos, Edufscar, 2002. 168p.
- 84 PEREPECHKO, I. I. **An Introduction to Polymer Physics**. Moscow, Mir Publishers, 1981. 266p.
- 85 MARK, J. E.; EISENBERG, A.; GRAESSLEY, W. W.; MANDELKERN, L.; KOENIG, J. L. **Physical Properties of Polymers**. Washington, American Chemical Society, 1984. 246p.
- 86 WANG, F. C. Y. Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography. I- Plasticizers. **Journal of Chromatography A**, v.883, p.199-210, 2000.
- 87 CHUNG, S. H.; HEITJANS, P.; WINTER, R.; BZAUCHA, W.; FLORJANCZYK, Z.; ONODA, Y. Enhancement of ionic conductivity by the addition of plasticizers in cationic monoconducting polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v.112, p.153-159, 1998.
- 88 CHEN, H. W.; LIN, T. P.; CHANG, F. C. Ionic conductivity enhancement of the plasticized PMMA/LiClO₄ polymer nanocomposite electrolyte containing clay. **Polymer**, v.43, p.5281-5288, 2002.
- 89 LOPES, L.V.S.; DRAGUNSKI, D.C.; PAWLICKA, A.; DONOSO, J.P. Nuclear magnetic resonance and conductivity study of starch based polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.48, n.14-16, p. 2021-2027, 2003.
- 90 REPKA, M.A.; GERDING, T.G.; REPKA, S.L.; MCGINITY, J.W. Influence of plasticizers and drugs on the physical-mechanical properties of hydroxypropylcellulose films prepared by hot melt extrusion. **Drug Development And Industrial Pharmacy**, v.25, n.5, p. 625-633, 1999.
- 91 OSMAN, Z.; IBRAHIM, Z. A.; AROF, A. K. Conductivity enhancement due to ion dissociation in plasticized chitosan based polymer electrolytes. **Carbohydrate Polymers**, v.44, p.167-173, 2001.

- 92 MAULE, Agnieszka Joanna Pawlicka. **Desenvolvimento de dispositivos electrocrômicos**. São Carlos, 2001. 74p. Tese (Livre Docência) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 93 GONÇALVES, Joffer Piton. **Influência do sal de lítio sobre a condutividade iônica dos eletrólitos sólidos poliméricos obtidos de amilopectina plastificada com glicerol**. 2003. 40p. Monografia (Iniciação científica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 94 RODRIGUES, Denise. **Influência da umidade nas medidas de condutividade iônica de eletrólitos sólidos poliméricos obtidos de amido plastificado**. 2003, 101p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 95 PAWLICKA, A.; DRAGUNSKI, D. C.; AVELLANEDA, C. O. Electrochromic Devices with Solid Electrolytes based on Natural Polymers. In: GRAJA, A.; KAJZAR, F.; BULKE, B. **Molecular Low Dimensional and Nanostructured Materials for Advanced Applications**. Dordiecht, Kluwer Academic Publishers, 2002. p.255-258.
- 96 COSTA, Rodrigo Guerreiro Fontoura. **Preparação e caracterização de janelas electrocrômicas com eletrólitos sólidos a base de amido plastificado com glicerol**. 2003. 35p. Monografia (Iniciação Científica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 97 COSTA, R. G.F.; AVELLANEDA, C.O.; PAWLICKA, A. Propriedades óticas de um dispositivo electrocrômico. In: **Simpósio Internacional de Iniciação Científica, 11^o**, São Carlos, SP, SiiCusp, 2003. p.146-150.
- 98 PAWLICKA, A.; AVELLANEDA, C.O. Thin film sol-gel of CeO₂-ZrO₂: the candidate for counter electrode in electrochromic devices. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.354, p.1051-1061, 2000.
- 99 DA COSTA, E.; AVELLANEDA, C.O.; PAWLICKA, A. Alternative Nb₂O₅-TiO₂ thin films for electrochromic devices. **Journal of Materials Science**, v.36, n.6, p.1407-1410, 2001.
- 100 AVELLANEDA, C.O.; DAHMOUCHE, K.; BULHOES, L.O.S.; PAWLICKA, A. Characterization of an all sol-gel electrochromic device WO₃/Ormolyte/CeO₂-TiO₂. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.19, n.1-3, p. 447-451, 2000.

- 101 SCHMITT, M.; HEUSING, S.; AEGERTER, M.A.; PAWLICKA, A.; AVELLANEDA, C. Electrochromic properties of Nb₂O₅ sol-gel coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.54, n.1-4, p.9-17, 1998.
- 102 AVELLANEDA, C.O.; PAWLICKA, A.; AEGERTER, M.A. Two methods of obtaining sol gel Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices. **Journal of Materials Science**, v.33, n.8, p. 2181-2185, 1998.
- 103 GRANQVIST, C.G.; AZENS, A.; HJELM, A.; KULLMAN, L.; NIKLASSON, G.A.; RONNOW, D.; MATTSSON, M.S.; VESZELEI, M.; VAIVARS, G. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. **Solar Energy**, v.63, n.4, p.199-216, 1998.
- 104 AVELLANEDA, C.O.; PAWLICKA, A. Preparation of transparent CeO₂-TiO₂ coatings for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v.335, n.1-2, p. 245-248, 1998.
- 105 AVELLANEDA, C.O.; AEGERTER, M.A.; PAWLICKA, A. Characterization of Nb₂O₅ thin films with electrochromic properties. **Química Nova**, v.21, n.3, p.365-367, 1998.
- 106 OLIVEIRA, Silvio César. **Estudo espectroeletróquímico da decomposição de bismuto em meio geleificado: construção de dispositivo eletrocromico de transmitância variável**. 2003, 107p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CAPÍTULO II - OBJETIVO

O principal objetivo desta tese foi a preparação e caracterização de eletrólitos sólidos a partir dos derivados de celulose HEC e HPC com metas a uma futura aplicação em dispositivos eletrocromicos.

CAPÍTULO III - EXPERIMENTAL

3.1 – Materiais utilizados

A HPC utilizada foi adquirida da Aldrich sendo identificada pelo número do catálogo 43,500-7 ($\overline{M}_w=80000\text{g/mol}$). Possui grau de substituição molar (MS) igual a 5,6 e grau de substituição (DS) igual a 3. A massa molar foi fornecida pelo catálogo. A amostra já se encontrava previamente caracterizada através das técnicas de ^1H -RMN, para determinação do grau de substituição molar (MS), no qual se utilizou como solvente deuterado clorofórmio (CDCl_3 , Aldrich) e por ^{13}C -RMN, utilizando água MILLI-Q, para a determinação do grau de substituição (DS)^(1,2). Adicionalmente a amostra foi caracterizada por meio de espectroscopia no infravermelho. Com exceção do éter de petróleo, os demais solventes e reagentes foram utilizados como recebidos. A purificação do éter de petróleo foi realizada por destilação com ácido sulfúrico concentrado, na proporção de 1L de éter/100mL de H_2SO_4 .

A HEC (código QP4400), gentilmente cedida pela empresa UNION CARBIDE PRODUTOS QUÍMICOS LTDA, possui massa molar (M) igual a 221,4g/mol por unidade de repetição (anel de anidroglicose), grau de substituição molar (MS) igual a 1,35 e grau de substituição (DS) igual a 0,88. Para sua caracterização foram utilizados como solventes água MILLI-Q para viscosimetria e dimetilsulfóxido deuterado ($\text{DMSO } d_6$, Aldrich) para experimentos de ^{13}C -RMN e ácido clorídrico (HCl , Synth) para ^1H -RMN⁽¹⁾. A HEC foi utilizada como recebida.

3.2 – Obtenção de eletrólito a base de HEC plastificada

Várias amostras foram preparadas com diferentes teores de glicerol e perclorato de lítio. Inicialmente, 0,25g de HEC foi dissolvido, sob agitação

magnética, em 20 mL de água destilada. Em seguida, foi adicionado glicerol na porcentagem de 12, 24, 36, 48, 60 ou 72% em relação à massa de HEC. Após a solubilização do plastificante, foi adicionado LiClO_4 na razão de $[\text{O}]/[\text{Li}] = 6, 7, 8, 9, 10, 12, 20$ ou 30 mol de oxigênios por mol de lítio ($[\text{O}]/[\text{Li}]$). O cálculo foi feito com base em todos os oxigênios da HEC e do glicerol. As soluções obtidas, com diferentes concentrações de plastificante e sal, foram vertidas em placas de Teflon[®] e secas durante 48 horas à 40°C, formando filmes transparentes.

3.3 – Síntese do oxidante 1-Cl-benzotriazol

O 1-Cl-benzotriazol é um sólido branco com ponto de fusão de 105-106°C, que foi preparado pela dissolução de 1-H-benzotriazol em ácido acético 50%, ao qual foi adicionado hipoclorito de cálcio e o produto precipitado foi coletado após sua formação. Desta maneira, a síntese do 1-Cl-benzotriazol foi realizada em um balão de duas bocas de 500 mL de capacidade, no qual em uma das bocas foi acoplado um funil de adição, e, na outra boca, uma haste de vidro com uma pá de Teflon[®] para agitação.

Inicialmente foi colocado no balão 10g de 1-H-benzotriazol ao qual foi adicionado 84 mL de ácido acético à 50%. O sistema foi mantido sob agitação mecânica à temperatura de 0 °C, por 10 minutos, para total solubilização do 1-H-benzotriazol. Transcorridos os 10 minutos, foram adicionados 100 mL de hipoclorito de cálcio (10-12%), gota a gota, por um tempo em torno de 15 minutos, sob agitação, à temperatura 0 °C. O 1-Cl-benzotriazol foi coletado através de filtração em um funil de Büchner. O sólido foi lavado três vezes, primeiramente removendo o 1-Cl-benzotriazol do funil e fazendo uma suspensão em água, sob agitação magnética, por alguns minutos, e, em seguida, filtrando novamente. O produto foi seco em estufa de circulação de ar a 40°C por uma noite⁽³⁾.

A purificação do 1-Cl-benzotriazol foi realizada pela dissolução do oxidante em 100 mL de diclorometano e adição de 250 mL de éter de petróleo. Em seguida, foi promovido resfriamento em congelador, por uma

noite, para precipitação do 1-Cl-benzotriazol purificado, o qual foi filtrado e seco em estufa de circulação de ar a 40°C por uma noite⁽³⁾.

3.4 – Síntese de HPC oxidada com 1-Cl-benzotriazol

A síntese da HPC ($\overline{M}_w=80000\text{g/mol}$, $MS=5,6$ e $DS=3$) oxidada foi realizada em um balão de duas bocas de 250 mL de capacidade, no qual em uma das bocas foi acoplado um saco de adição de sólidos ou um septo de borracha e, na outra boca, um condensador. Inicialmente foi promovida a solubilização de 1g de HPC em 60 mL de diclorometano, sob agitação magnética por uma noite. Em uma das bocas do balão foi colocado um condensador, resfriado à água gelada, devido a grande volatilidade do diclorometano. Na outra boca, foi acoplado um saco de adição de sólidos contendo o oxidante previamente seco. A reação foi realizada sob agitação magnética. A temperatura do meio reacional foi mantida constante, ao longo de toda a síntese, por meio de um banho de água na temperatura de 40°C. O oxidante, na forma de pó, foi adicionado aos poucos. Após a adição do oxidante, o saco de adição foi substituído por um septo de borracha, e deixou-se a reação prosseguir por 6h. Foi utilizada quantidade de oxidante para conversão de 100% (para determinação do tempo de síntese) ou 50% (para, em seguida, realizar a reação de entrecruzamento) de grupos hidroxilas em carbonila. Adicionou-se éter de petróleo no sobrenadante para precipitação da HPC oxidada e purificada. Após a síntese, o produto foi centrifugado para remoção de subprodutos e em seguida filtrado em funil de vidro sinterizado.

Nos cálculos de massa de HPC a ser utilizada, levou-se em consideração a unidade de anidroglicose. A massa molar da unidade de anidroglicose foi calculada pela equação:

$$M_{\text{HPC}}=162+58\times MS$$

Onde,

M_{HPC} = massa molar (g/mol) da amostra

162 (g/mol) = massa molar de um anel de anidroglicose

58 (g/mol) = massa molar do grupo substituinte, $-\text{[CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)O]-}$

MS = número de moles de óxido de propileno combinado por unidade de anidroglicose.

Como o MS da HPC é 5,6 a $M_{HPC} = 486,8\text{g/mol}$.

A estequiometria utilizada, na reação de oxidação, foi de 1 mol de hidroxilas secundárias para 1 mol de 1-Cl-benzotriazol para 100% de oxidação. Assim, também foi feito o cálculo para promover 50% de oxidação. O 1-Cl-benzotriazol possui massa molar de 153,5 g/mol. O grau de substituição (DS) da HPC utilizada foi 3. Deste modo, a proporção entre HPC e 1-Cl-benzotriazol foi de 486,8g de HPC (um mol de anéis de anidroglicose) para 460,5g de 1-Cl-benzotriazol (cada anel de anidroglicose possui 3 grupos hidroxilas secundários). Tomando como base 1g de HPC, a quantidade de 1-Cl-benzotriazol para oxidar 100% das hidroxilas secundárias (regra de três) da HPC foi de 0,95g e para 50% de oxidação foi de 0,47g.

3.5 - Obtenção de eletrólito a base de HPC entrecruzada

Esta síntese foi realizada em meio homogêneo. Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade com tampa e vedado com parafilme, foi dissolvido 0,3g de HPC oxidada em 25 mL de álcool etílico, sob agitação magnética, à temperatura ambiente por uma noite. Em seguida foi adicionado 0,0033g de ácido p-tolueno sulfônico (catalisador) e o sistema foi mantido sob agitação magnética por 6 horas para a completa dissociação do ácido. Após este tempo foi adicionado, gota a gota, 0,08 g (~25% em relação à massa de HPC utilizada) de diamina poli(propilenoglicol)-di-2-aminopropil-éter [Jeffamina: $\text{NH}_2-(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2[\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2]_n-\text{NH}_2$ - agente de entrecruzamento com massa molar de ~400g/mol]. Uma vez preparado o meio reacional, o mesmo permaneceu por 1 dia sob agitação magnética e à temperatura ambiente. Foram preparadas várias amostras, adicionando o perclorato de lítio em concentrações de $[\text{O}]/[\text{Li}]=50, 30, 20, 15, 12, 10, 8, 6$ ou 5. Estes sistemas foram mantidos por 6h, sob agitação, para a solubilização do sal. Como feito anteriormente, no cálculo da quantidade de sal foram levados em consideração os oxigênios pertencentes ao polissacarídeo e à diamina. Na seqüência a solução foi vertida em uma

placa de Teflon® e houve formação de um filme com a evaporação do solvente (álcool etílico) em temperatura ambiente e dentro da capela sob circulação de ar. Para completa secagem do produto este último foi colocado na estufa a vácuo à 40°C e depois guardado em um dessecador.

3.6 – Teste de solubilidade da amostra de HPC oxidada e entrecruzada

5 mL de solvente foram adicionados à cerca de 0,05g de HPC (oxidada ou entrecruzada) previamente seca. Em seguida, a amostra foi submetida à agitação magnética por um dia, após o qual, foi observada visualmente por 24 h, de tempo em tempo, se havia a ocorrência de solubilização, ou seja, se havia a ocorrência de formação de solução transparente. Após este tempo a parte sólida da amostra, se existente, foi filtrada, seca e pesada. O material foi considerado insolúvel quando a massa final (massa pesada após a filtragem e secagem) ficasse próxima do valor da massa da amostra inicial (diferença de no máximo 20%) e parcialmente solúvel se ocorria à presença de material sólido ($\leq 80\%$). Foram testados os solventes diclorometano, álcool etílico, dimetilformamida, dimetilacetamida e dimetilsulfóxido. A água somente foi testada na HPC oxidada, não sendo empregada na HPC entrecruzada devido a forte possibilidade de hidrólise das ligações imina em meio aquoso.

3.7 – Espectroscopia na região do Infravermelho

Absorção na região do Infravermelho (IR) é devida a movimentos vibracionais e rotacionais dos grupos moleculares e ligações químicas de uma molécula. Essencialmente, existem duas vibrações fundamentais: estiramento das ligações, quando os átomos permanecem no mesmo eixo da ligação, porém a distância entre os átomos aumenta ou diminui, e deformação angular, quando as posições dos átomos mudam em relação ao eixo de ligação original. Se luz infravermelho de mesma frequência de vibração, de estiramento ou de deformação angular, incide na amostra, a energia é absorvida e a amplitude de vibração é aumentada. Devido à energia de absorção na frequência de ressonância, o detector do

espectrômetro de infravermelho grava um pico de absorção naquele número de onda. Vibrações de deformação angular geralmente requerem energias menores e são encontradas em frequências menores do que as vibrações de estiramento^(45,6).

As análises de infravermelho foram realizadas em aparelho BOMEM modelo MB-102 com transformada de Fourier. As amostras foram prensadas na forma de pastilhas com KBr (grau espectroscópico) na proporção de 100:1 KBr/amostra. Tanto o KBr como as amostras foram previamente secas em estufa a vácuo a 60°C por 24 h e, depois, misturadas e trituradas. As amostras trituradas com KBr foram novamente secas em estufa a vácuo, a 60°C, por 24 h. Após esse período, as amostras com KBr foram prensadas e imediatamente colocadas no aparelho para análise.

3.8 – Medidas de condutividade

A propriedade de condução dos eletrólitos sólidos poliméricos pode ser realizada determinando-se a condutividade iônica por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Estas medidas podem ser feitas a uma dada temperatura ou em função da temperatura, sendo que neste último caso é possível a identificação da contribuição e da quantidade das diferentes espécies carregadas na condução^(7,8).

A EIE é uma das técnicas de análise eletroquímica mais poderosa e mais utilizada. Podem ser analisados vários sistemas, como por exemplo, eletrodos cobertos com filmes poliméricos eletroativos (como os eletrólitos sólidos poliméricos), soluções contendo líquidos imiscíveis, eletrodos ion-seletivos e eletrodos cobertos com filmes finos de óxidos inorgânicos⁽⁹⁾.

A EIE como o seu nome sugere mede a impedância do sistema analisado sendo que este termo é análogo ao termo resistência e ambas são as grandezas que medem a resistência ao fluxo de elétrons ou de corrente iônica. Assim, medindo-se a resistência ao fluxo é possível chegar-se ao valor da condutividade do material, no caso o eletrólito. Em circuitos dc (corrente contínua), somente resistores produzem o efeito de resistência ao fluxo. Entretanto, em circuitos ac (corrente alternada), dois outros elementos,

capacitores e indutores, também contribuem para que ocorra resistência ao fluxo iônico ou eletrônico ⁽¹⁰⁾.

O princípio da técnica de impedância (EIE) consiste em aplicar uma pequena perturbação senoidal de tensão, a uma dada frequência, em uma célula que contém a amostra entre dois eletrodos, gerando assim uma corrente alternada. Em corrente alternada, são requeridos dois parâmetros para relacionar o fluxo de corrente ao potencial aplicado. Um que representa a oposição ao fluxo de cargas e é igual a razão entre a voltagem e a corrente máxima, V_{max}/I_{max} , e o outro parâmetro, θ , que é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente. A combinação desses fatores representa a impedância da célula (Z). Geralmente, para uma célula eletroquímica, tanto a magnitude da impedância como seu ângulo de fase são função da frequência aplicada ⁽⁸⁾.

Na teoria de corrente alternada, onde a frequência é diferente de zero, a equação que rege este fenômeno é:

$$E=IZ \quad (3.1)$$

onde, E é a voltagem alternada, I a corrente alternada e Z a impedância.

Um dos modos mais utilizados para apresentar as medidas de impedância é através do gráfico de Nyquist, no qual a impedância pode ser expressa como um número complexo, onde a resistência é o componente real (Z_r) e a capacitância o componente imaginário (Z_i). Um diagrama de Nyquist ideal apresenta um semicírculo na região de altas frequências e uma variação linear em médias e baixas frequências ⁽⁹⁾ como apresentado na Figura 3.1.

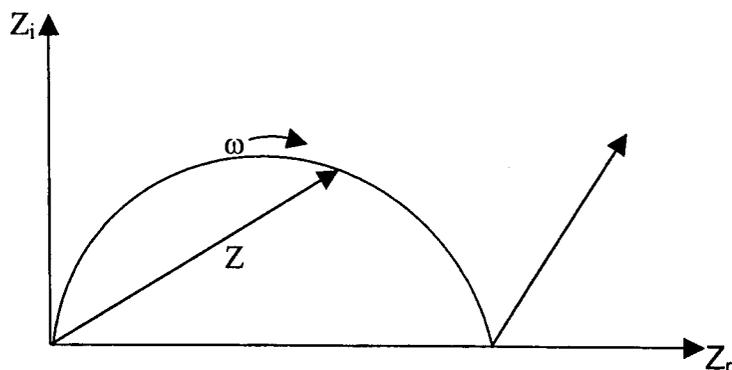


Figura 3.1: Diagrama de impedância.

Desta forma, a impedância pode ser representada como um ponto sobre um diagrama de fase, onde cada frequência de medida é representada por uma separação de pontos sobre um diagrama de vetores. A distância do ponto à origem corresponde à magnitude da impedância e o ângulo formado com o eixo das abscissas corresponde à diferença de fase (θ) entre a corrente obtida e a voltagem aplicada, ω é a frequência angular (Figura 3.1)⁽⁸⁾.

O valor da condutividade do eletrólito, σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ou S/cm), pode ser calculado usando a Equação 3.2 onde o valor R pode ser considerado como Z_r ou parte real de impedância Z, L (cm) a espessura da amostra (eletrólito) e A (cm^2) a área da superfície da amostra coberta pelos eletrodos ^(8,11):

$$\sigma = L / (RA) \quad (3.2)$$

Para efetuar o cálculo da resistência do eletrólito foi feita uma extrapolação das duas partes do semicírculo até o eixo x. Nesta extrapolação utilizou-se ajuste efetuado pelo aparelho Eco Chemie-Autolab PGSTAT 30 com módulo FRA2, como mostrado na Figura 3.2⁽¹¹⁻¹⁴⁾.

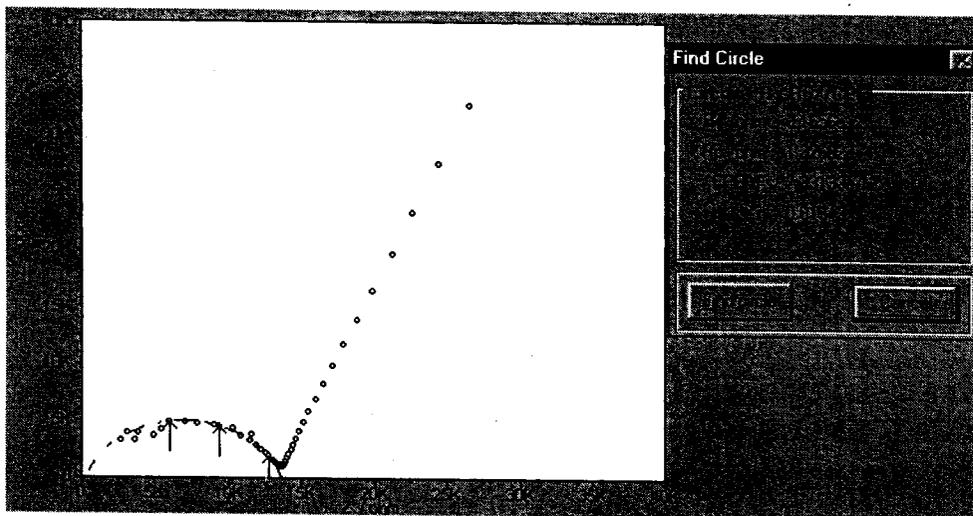


Figura 3.2 - Exemplo de ajuste da curva no plano complexo feito para os eletrólitos a base de HEC plastificada e HPC reticulada.

Com o aumento da temperatura ocorre, geralmente para amostras que apresentaram maiores valores de condutividade, uma mudança

significativa no espectro de impedância, como pode ser observado na Figura 3.3, onde há o desaparecimento do semicírculo referente a parte resistiva. Neste caso, o cálculo da resistência foi feito pela extrapolação da parte capacitiva no eixo $x^{(11-14)}$.

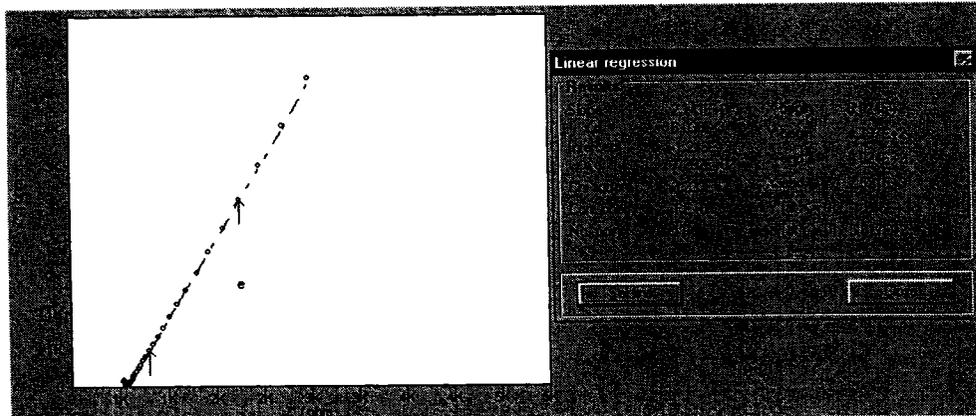


Figura 3.3 – Exemplo de ajuste da curva no plano complexo para eletrólitos a base de HEC plastificada e HPC reticulada.

As medidas de impedância, além de permitir calcular os valores de condutividade iônica dos eletrólitos, também podem fornecer dados para o cálculo de outros parâmetros, igualmente importantes, na elucidação do fenômeno da condução. Desta forma, os dados de impedância podem ser transformados em dados de perda dielétrica (E_i), constante dielétrica (ϵ_r) e condutividade (σ) em função da frequência. Escrevendo $Z=Z_r + jZ_i$ onde Z_r e Z_i são a magnitude da impedância real e imaginária respectivamente, as equações para a constante dielétrica (equações 3.3), ϵ_r , e a perda dielétrica, E_i , são:

$$\epsilon_r = \frac{Z_i}{\omega C_c (Z_r^2 + Z_i^2)} \quad \text{e} \quad E_i = \frac{Z_r}{\omega C_c (Z_r^2 + Z_i^2)} \quad (3.3)$$

Z_r e Z_i são relacionados à magnitude da impedância complexa pelas equações 3.4 onde $C_c = \epsilon_0 A/L$, A é a área, L a espessura, ϵ_0 a permissividade do vácuo ($8,85410^{-12} \text{F/m}$) e $\omega = 2\pi f$ onde f é a frequência.

$$Z_r(\omega) = Z(\omega)\cos\theta(\omega) \text{ e } Z_i(\omega) = Z(\omega)\text{sen}\theta(\omega) \quad (3.4)$$

Os eletrólitos de HPC entrecruzada e HEC plastificada, todos na forma de filmes, foram prensados entre dois eletrodos de aço inoxidável polidos e contidos em um porta-amostras de Teflon[®], que foi colocado no fundo de uma célula de medida. Os contatos elétricos são o fundo metálico da célula e o tubo de aço inoxidável, fechado na extremidade posicionada sobre o eletrodo superior. A célula foi concebida de tal forma a permitir a prensagem da amostra sob vácuo. Um termopar posto ao lado da amostra, no interior do tubo permitiu a leitura direta da temperatura do sistema. O sistema utilizado para a determinação da condutividade está representado na Figura 3.4.

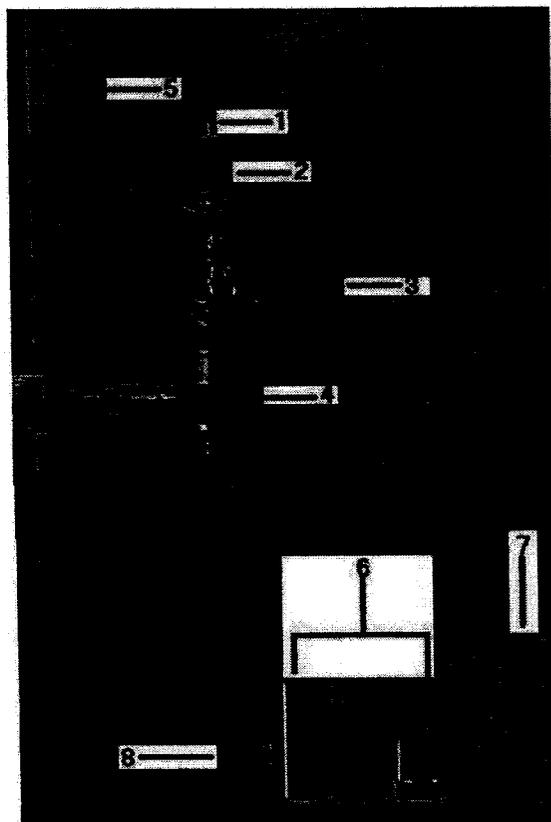


Figura 3.4 - Célula de medida utilizada nos experimentos de determinação de condutividade dos filmes: (1) contato do eletrodo superior (tubo de inox fechado na parte inferior); (2) tampa de Teflon[®] com rosca; (3) torneira para conectar a bomba de vácuo; (4) junta em vidro; (5) fio de cobre para estabelecer o contato com o metal, Kovar; (6) eletrodo superior (maior do lado esquerdo) e inferior (menor do lado direito); (7) guia do porta amostra (Teflon[®]) e (8) eletrodo inferior feito em Kovar.

O aquecimento da célula (da temperatura ambiente até 80°C) foi realizado com auxílio de um forno EDG 5P que está ilustrado na Figura 3.5.

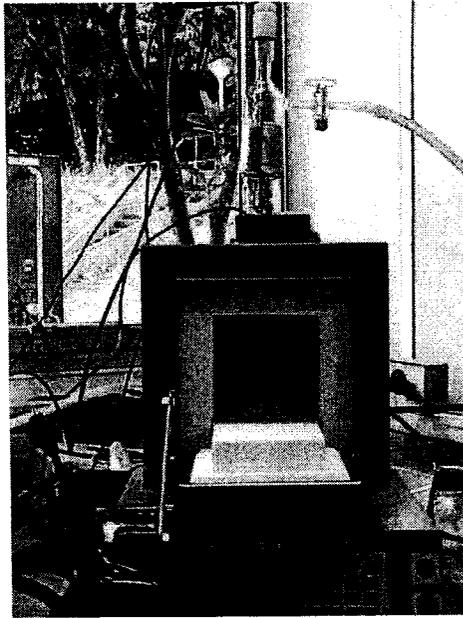


Figura 3.5 - Visão do porta-amostra no forno com a porta aberta.

O diagrama de impedância foi obtido com potenciostato-galvanostato Eco Chemie-Autlab PGSTAT 30, com modelo FRA2, acoplado a um microcomputador em um intervalo de frequência de 10 Hz a 10^6 Hz com amplitude de 5mV. As medidas foram realizadas a vácuo. O sistema está visualizado na Figura 3.6.

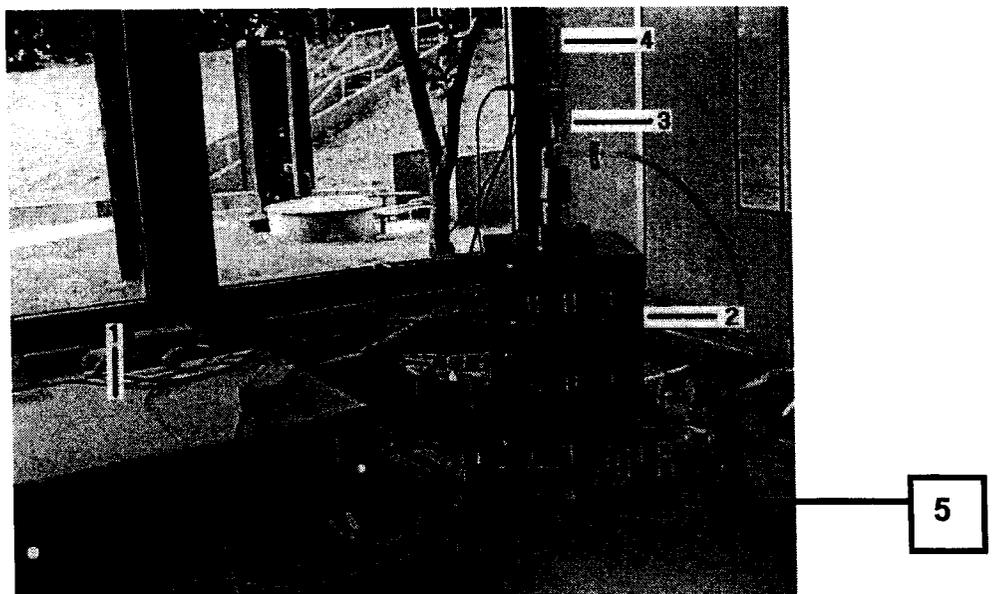


Figura 3.6 - Sistema utilizado para a realização das medidas de condutividade dos filmes: (1) potenciostato; (2) forno EDG; (3) cela de condutividade; (4) termopar; (5) leitor de temperatura.

3.9 – Medidas espectroscópicas no ultravioleta/visível e infravermelho

Medidas de absorção nas regiões de ultravioleta/visível (UV/VIS) provê informações quantitativa e qualitativas a respeito de moléculas orgânicas. O espectro corresponde a gráficos da radiação absorvida ou transmitida versus comprimento de onda. Espectros eletrônicos envolvem transições entre diferentes níveis de energia dos orbitais moleculares. Radiação eletromagnética causa oscilação nos elétrons em resposta ao campo elétrico incidente. Se a frequência induzida de oscilação coincide (isto é, entra em ressonância) com a diferença de energia dos dois estados de energia eletrônicos, a probabilidade de transição se torna alta^(15,16).

Transições são caracterizadas por bandas de absorção usualmente de caráter Gaussiano. O aparecimento de uma ou mais bandas indica que há mais do que uma transição de espécies absorventes. A absorção de radiação, nesta faixa de frequência, resulta da interação entre fótons e elétrons (transição eletrônica) que quer participam diretamente na formação da ligação (estando assim associado a mais de um átomo) ou localizados sobre átomos de alta eletronegatividade como oxigênio, enxofre, nitrogênio e halogênios. Os elétrons de ligações simples como C-C e C-H absorvem somente na região do espectro de ultravioleta de vácuo ($\lambda < 180\text{nm}$) onde os componentes do ar também absorvem, o que dificulta bastante as atribuições de bandas nessa região. Elétrons envolvidos em ligações duplas e triplas são facilmente excitados, gerando úteis bandas de absorção na região do UV/VIS. Os dados para posição e intensidade das bandas, podem somente servir como guia para propósitos de identificação. Ambos são influenciados por efeitos de solvente, tão bem quanto outros detalhes estruturais da molécula. Além disso, conjugação entre dois ou mais cromóforos (grupos funcionais orgânicos insaturados que absorvem na região de UV/VIS) tendem a alterar a intensidade e deslocar a banda máxima para comprimentos de onda mais longos. Finalmente, efeitos vibracionais alargam os picos de absorção na região de UV/VIS o que dificulta muito uma determinação precisa⁽¹⁵⁻¹⁷⁾.

A técnica de espectroscopia de UV/VIS opera em duas faixas de luz, no ultravioleta de 200 à 400 nm e no visível de 400 à 800 nm. Também foram realizadas medidas no infravermelho próximo, na região de 800 a 2500 nm e no infravermelho médio de 2500 a 3000 nm.

Os espectros foram obtidos dos filmes - litiado e não litiado - de espessura em torno de 0,1mm aderidos a uma placa de quartzo, empregando-se o espectrômetro da marca Hewlett Packard e HITACHI, modelo U-3501.

3.10 – Análise elementar

A análise elementar foi realizada em equipamento analítico e de combustão. Com essa técnica é possível determinar as porcentagens dos átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. O teor de oxigênio, de modo geral, não é obtido diretamente, como regra ele é determinado por diferença. Através das porcentagens atômicas pode-se calcular a fórmula mínima dos compostos.

As análises elementares foram feitas utilizando equipamento da marca CE (Carlo Erba) Instruments, modelo EA 1110 CHNS-O, utilizando-se os padrões de L-cistina ($C_6H_{12}N_2O_4S_2$), DL-metionina ($C_5H_{11}NO_2S$), sulfanilamida ($C_6H_8N_2O_2S$) e BBOT ($C_{26}H_{26}N_2O_2S$). Em todas as análises foram utilizadas 3 replicas e apresentado o valor médio destas análises.

3.11 – Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X é empregada na investigação da estrutura cristalina do material. No princípio, era unicamente utilizada na determinação da estrutura cristalina, porém, com seu desenvolvimento, vem sendo usada para vários fins como análises químicas, medidas de tamanho de partículas e determinação de orientação de cristais⁽¹²⁾.

A região dos raios-X normalmente é considerada a parte do espectro electromagnético situada entre 0,1 e 100 Å, tendo de um lado os raios γ (região de comprimento de onda curto) e de outro lado a região do

ultravioleta (comprimento de onda longo). Em termos de energia, a região dos raios-X cobre a faixa de 0,1-100keV⁽²²⁾.

A radiação X acontece quando o átomo metálico é irradiado com um feixe de elétrons de alta energia, chamados de raios-X, liberando este tipo de radiação em todas as direções. A intensidade indicada, no gráfico de intensidade versus ângulo de Bragg, é a soma das intensidades relativas de todos os raios difratados na mesma direção⁽¹²⁾

A difração ocorre, essencialmente, devido à existência de certas relações entre fase de duas ou mais ondas. A luz difratada pode ser definida como uma onda de luz composta de um largo número de raios espalhados mutuamente reforçando um ao outro. Difração é, portanto, um fenômeno de espalhamento da luz e não é algo envolvendo algum novo tipo de interação entre Raios-X e átomos. Dois fatos geométricos são dignos de serem lembrados, a fim de se obter uma maior compreensão deste fenômeno: 1) A luz incidente, normal ao plano refletido, e a luz difratada são sempre coplanares. 2) O ângulo entre a luz difratada e a luz transmitida é sempre θ (ângulo de Bragg). Esse é o ângulo de difração, o que é usualmente medido experimentalmente é o ângulo 2θ ⁽¹⁸⁾.

Difração como já foi mencionado é um fenômeno de espalhamento de luz, envolvendo um grande número de átomos ordenados. Estes átomos são arranjados periodicamente em uma rede cristalina, os raios espalhados pelos átomos possuem fases definidas entre eles, e essa relação de fase pode ser na maioria das vezes uma interferência destrutiva, ou seja, as fases se cancelam, isso acontece em várias direções. Entretanto, em poucas direções dos raios espalhados, ocorre uma interferência construtiva, as fases se somam, levando a formação da luz difratada⁽¹²⁾.

Muitos plásticos são particularmente semicristalinos. Essas substâncias poliméricas são compostas de moléculas longas, geralmente em um estado de grande desarranjo, entretanto, em algumas regiões, as moléculas se alinham de forma organizada formando os domínios chamados de "cristalitos". Essas regiões, tipicamente muito pequenas, produzem linhas de difração normalmente largas.

Com relação aos eletrólitos sólidos poliméricos, a presença de regiões cristalinas é prejudicial à movimentação dos íons. Portanto, utilizou-se a difração de Raios-X para verificar, de forma qualitativa, se os filmes obtidos possuem ou não regiões cristalinas

Os difratogramas foram obtidos em um Difratorômetro Universal de Raios-X, modelo URD6, marca Carl Zeiss-Jena com $\lambda(\text{CuK}_\alpha)=1,540\text{Å}$. A varredura foi realizada utilizando-se uma potência de 40kV/20mA e velocidade de 3°/min.

3.12 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As propriedades dos materiais podem ser também determinadas por suas respectivas microestruturas, isto é, pelos defeitos e constituintes microestruturais que eles contêm. Assim, no estudo de materiais, podem ser largamente utilizados três tipos de microscopia: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (STEM). Menos freqüentemente, mas em faixa exclusiva de resolução, encontra aplicação a microscopia de campo iônico. Deve-se destacar que estas técnicas, na maioria dos casos, são complementares, sendo que cada uma delas tem seu campo específico de aplicação⁽¹⁹⁾.

A microscopia óptica permite a análise de grandes áreas, além de uso simples, rápido e pouco dispendioso.

A microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, falhas de empilhamento e pequenas partículas de outra fase.

A microscopia de campo iônico, por apresentar excelente resolução, permite estudos difíceis de serem realizados com as outras técnicas, como defeitos puntiforme, “estrutura” de contornos e interfaces.

A técnica de microscopia eletrônica geralmente é utilizada para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons. A principal razão de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida e à grande profundidade de foco, resultando imagens com aparência tridimensional^(19,22).

A imagem observada em SEM resulta da variação de contraste que ocorre quando o feixe de elétrons incidentes sobre a amostra se move de ponto a ponto em sua superfície. As informações sobre a superfície das amostras são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia, da ordem de 50eV. Através do contraste, efetuado devido à emissão de elétrons secundários oriundos das camadas internas da superfície, que permite a caracterização topográfica de superfícies contendo relevo, o que seria praticamente inviável com métodos ópticos comuns. A potencialidade de uso da SEM está em se investigar a morfologia de superfícies, alterações superficiais, tais como desgaste mecânico, corrosão superficial, forma e tamanho de grão, entre outros^(12,19).

Esta análise foi feita com dois aparelhos de SEM. Inicialmente, para eletrólitos de HEC plastificada foi usado o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Digital Scanning Microscope, modelo DSC 960. A metalização foi realizada em um metalizador marca BALZERS, modelo SCD050 Sputter Coater. Os aumentos utilizados foram de 200, 3000 e 10000 vezes. Para os eletrólitos de HPC entrecruzada utilizou-se o SEM da marca LEO modelo 440. Os aumentos utilizados foram de 50, 100, 500, 1000, 3000, 5000 e 20000 vezes.

As amostras foram previamente secas em estufa a vácuo à 40°C, por uma noite e armazenadas em dessecador antes de serem fixas no porta-amostra. Para as análises, as amostras foram colocadas sobre fita adesiva de carbono sobre um porta-amostra de alumínio e recobertas com ouro pelo sistema denominado *sputter coat*. Após serem fixas no porta-amostra elas foram mantidas em estufa a 40°C. Um pouco antes da medida foram metalizadas com ouro.

3.13 – Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A DSC permite determinar as temperaturas nas quais ocorrem as transformações de fases das substâncias por meio da perda e ganho de calor das amostras. A análise de DSC pode ser feita em diferentes atmosferas (inerte, oxidante ou redutora). Esta análise mede o fluxo de calor

em função da varredura da temperatura. O procedimento experimental consiste em colocar uma quantidade de amostra em um minicadinho de alumínio e, em seguida, aquecê-lo. A amostra e o material de referência são igualmente submetidos a uma temperatura programada e rigorosamente controlada. Ao longo da análise, a temperatura da amostra é comparada à temperatura do material de referência que é um material termicamente inerte. A temperatura de ambos é igual até que ocorram algumas modificações térmicas, como por exemplo, fusão, cristalização etc. do material. Ao ocorrer alteração na amostra, ocorrerá, também, adição ou subtração de energia térmica, da amostra para a referência, para mantê-las à mesma temperatura. Se a temperatura da amostra for menor que a de referência, temos processo endotérmico. Caso contrário, o processo é exotérmico. A quantidade de energia envolvida no processo equivale à quantidade de energia absorvida ou libertada na transformação ocorrida. Seu registro fornece medida calorimétrica direta da energia de transição^(20,21).

Na técnica de DSC (Figura 3.7) a transição é identificada quando a curva começa a desviar-se da linha de base (linha horizontal do gráfico). Uma vez completada a transição, a difusão térmica reconduz a amostra ao equilíbrio. O máximo (ou mínimo) da curva pode representar a temperatura para a qual se completa a transição. Se a inflexão não for nítida pode obter-se um ponto reproduzível traçando uma reta tangente à linha de base e outra tangente ao ramo inclinado inicial da curva.

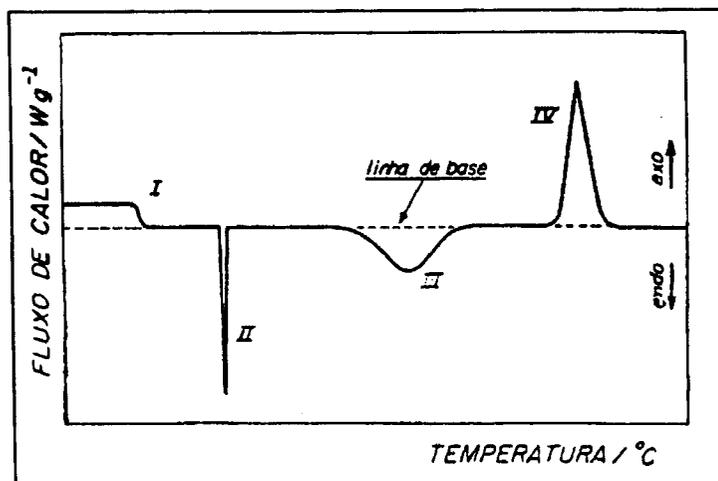


Figura 3.7 - Curva simbólica de DSC⁽²¹⁾.

Na Figura 3.2 estão ilustradas quatro tipos de transições:

- (I) Transição de segunda ordem, caracterizada por mudança na linha de base horizontal (por exemplo, transição vítrea em polímeros).
- (II) Pico endotérmico agudo (característico de fusão, ebulição, redução etc).
- (III) Pico endotérmico largo (reação de decomposição ou dissociação).
- (IV) Pico exotérmico (por exemplo - oxidação).

Durante o processamento e no uso de materiais poliméricos, é de grande importância o conhecimento da temperatura de transição vítrea dos polímeros. Os plásticos são usados no estado sólido e, com, aumento da temperatura acima de sua temperatura de transição vítrea, tornam-se macios e se deformam. Por isso, sua transição vítrea marca a temperatura limite superior de uso, ou seja, sua resistência ao calor. Para as borrachas, a transição vítrea determina o limite inferior de uso, ou seja, a temperatura abaixo da qual ela se torna vítrea e é inútil para o uso.

Polímeros amorfos exibem mudança do comportamento vítreo abaixo da temperatura de transição vítrea para comportamento flexível borrachoso acima dessa temperatura⁽²²⁾.

A transição vítrea se refere ao intervalo de temperatura em que o material polimérico muda de estado rígido (mais ordenado) para estado mais flexível (menos ordenado). Abaixo desta transição há relativamente pouca movimentação molecular e os segmentos da cadeia estão como que "congelados", sendo capazes de vibrar nestas posições fixas, mas com poucas chances de rearranjos nas posições. O aumento da temperatura torna maior a amplitude das vibrações e é possível a movimentação ocasional de segmentos da cadeia. Quanto mais flexível a cadeia, mais baixa a temperatura na qual isso irá ocorrer. Nesse intervalo de transição, todas as propriedades de um polímero amorfo, que dependam de movimento molecular, irão mostrar marcante alteração. Portanto, propriedades como viscosidade, calor específico, coeficiente de expansão,

capacidade e módulo de elasticidade podem ser utilizadas para se determinar a transição vítrea.

Os aspectos fenomenológicos da transição vítrea estão associados à natureza amorfa dos polímeros, devido aos mecanismos que ocorrem nas regiões amorfas, enquanto as regiões cristalinas permanecem relativamente intactas. Quanto maior o grau de cristalinidade, menor o efeito da transição vítrea nas propriedades do material⁽²²⁾.

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas após obtenção de dados da TG. Para cada amostra foram efetuadas 3 corridas. A primeira corrida foi realizada da temperatura ambiente até aproximadamente 50°C antes da temperatura de degradação da amostra (esta temperatura foi determinada por TG). Esta corrida foi realizada com o objetivo de ambientar termicamente a amostra e eliminar a umidade ou resíduo de solvente, se ainda presente. A segunda e a terceira corridas foram realizadas em condições idênticas, com temperaturas iniciais de -100°C até 140°C. A análise de DSC foi considerada válida somente quando as curvas das duas últimas corridas pudessem ser sobrepostas. A quantidade de amostra utilizada foi por volta de 21mg. A curva da segunda corrida foi utilizada para determinação da temperatura de transição vítrea. Para esta análise foi usado equipamento SHIMADZU DSC-50, porta-amostra de alumínio tampado, atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 20°C/min na primeira corrida e 10°C/min na segunda e terceira corridas.

3.14 – Análise térmica gravimétrica - TGA

A termogravimetria acompanha a variação da propriedade física massa permitindo observar a perda de massa da amostra em função da temperatura. A obtenção dos resultados é vinculada aos produtos de decomposição térmica voláteis, ou pela incorporação de átomos ou moléculas, provenientes dos gases da atmosfera do forno que, respectivamente, diminuem ou aumentam a massa original da amostra. A aplicação da TGA em um problema particular é possível se for observada

mudança de massa sobre a aplicação de calor. Se nenhuma mudança de massa for observada, podem ser empregadas outras técnicas térmicas como DTA, DSC, TMA etc.^(21,23,24).

A TGA registra a história térmica da amostra fornecendo informações sobre sua perda de massa relacionada aos fenômenos, tais como desorção, absorção, sublimação e decomposição como evidenciado na Tabela 3.1. As transições como fusão, cristalização e transição vítrea não apresentam mudanças de massa da amostra e portanto não são detectados por esta técnica.

Tabela 3.1 - Mudanças de massa detectáveis por técnicas de TG

Análise Termogravimétrica	
Mudanças físicas	Mudanças químicas
Sublimação	Sólido → gás
Vaporização	Sólido a → sólido b + gás
Absorção e adsorção	Gás + sólido a → sólido b
Desorção	Sólido a + sólido b → sólido c + gás

As curvas termogravimétricas são características de dado composto ou sistema, devido ao caráter específico da seqüência das reações físico-químicas que ocorrem ao longo de um intervalo definido de temperaturas; as velocidades são função da estrutura molecular. Variações na massa resultam da ruptura e/ou formação de diferentes ligações física e químicas, à elevadas temperaturas, as quais conduzem à liberação de produtos voláteis ou à formação de produtos de reação mais pesados. A partir dessas curvas, podem ser obtidos dados respeitantes à termodinâmica e cinética das diversas reações químicas, mecanismos de reação e produtos de reação, finais e intermediários.

As análises termogravimétricas foram feitas em equipamento da marca SHIMADZU modelo TGA-50, nas seguintes condições:

Massa de amostra: $\cong 3$ mg

Atmosfera: N₂

Fluxo: 50mL/min

Faixa de temperatura: ambiente até 800°C

Razão de aquecimento: 10°C/min

3.15 - Análise térmica dinâmico-mecânica – DMTA

Medidas de propriedades dinâmico-mecânicas de sistemas poliméricos são feitas por meio de instrumentos vibracionais. Quando um polímero é submetido a uma deformação por oscilação senoidal em dada frequência, a deformação responderá de duas formas, atrasada com relação à tensão (fora de fase) ou em fase com esta. Isso conduz à definição de dois módulos – módulo de armazenamento ou elástico (E'), no qual a amplitude da deformação está em fase com a amplitude da tensão; e módulo de perda (E''), no qual a amplitude da deformação está fora de fase em 90° com a amplitude da tensão. E' determina a parte elástica da deformação e E'' é proporcional à dissipação de energia pela deformação (parte viscosa). O fator de perda mecânica $\tan\delta$ é dado pela razão de E''/E' e pode ser medido diretamente. Estas propriedades podem ser utilizadas para determinação de critérios de uso do material para controle de qualidade, desenvolvimento de produtos, resolução de problemas e aplicações em pesquisa⁽²⁵⁻²⁷⁾.

Todos os materiais poliméricos são viscoelásticos, isto é, em condições deformacionais apresentam, simultaneamente, componentes elásticos (E') e plásticos (E''). Eles são sólidos (propriedade da fase cristalina) e, assim, possuem propriedades elásticas; mas ao mesmo tempo possuem uma componente viscosa, relacionada à fase amorfa que se comporta como um líquido de alta viscosidade.

Materiais mais rígidos irão apresentar valores de $\tan\delta$ menores e, do mesmo modo, materiais mais flexíveis irão apresentar valores de $\tan\delta$ maiores. Um material perfeitamente elástico não apresenta $\tan\delta$, na prática, os materiais poliméricos possuem $0,001 < \tan\delta < 3$ ⁽²⁸⁾

As medidas de propriedades mecânicas dinâmicas foram realizadas em um aparelho de DMTA da Mark V da Rheometrics Instruments, com corpos de provas de dimensões 20mm x 10mm x 0,17mm. Este aparelho permite que sejam obtidas as curvas do módulo elástico, módulo de perda e de $\tan\delta$ em função da temperatura para toda uma gama de frequências.

O DMTA é constituído por um compartimento (cabeça) onde se encontra o porta-amostra e o termopar, uma unidade de análise, unidade de

controle de temperatura, um forno e um sistema de refrigeração. As diferentes unidades são todas controladas por um microcomputador.

Todos os ensaios foram realizados em oito frequências sendo de 0,1; 0,3; 0,7; 1; 3; 5; 7 e 10 Hz o que permitiu calcular a energia de ativação associada às transições. A faixa de temperatura utilizada foi de -90 a 150°C, com taxa de aquecimento de 2°C/min e deformação de 0,1%, com teste em tensão.

Referências Bibliográficas

- 1 REGIANI, Anelise Maria. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Polissacarídeos: Síntese e Caracterização**. São Carlos, 2000. 161p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 2 REGIANI, A.M.; PAWLICKA, A.; CURVELO, A.A.S.; GANDINI, A.; LENEST, J.F. Hidroxietilcelulose enxertada com poliéteres. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n.3, p.45-50, 1999.
- 3 REES, C. W.; STORR, R. C. 1-Chlorobenzotriazole: a New oxidant. **Chemical Communications**, v.21, p.1305-1306, 1968.
- 4 DYER, J.R. **Aplicações da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos**. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1969. 151p.
- 5 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 5.ed. New York, John Wiley, 1974. v.1
- 6 BELLAMY, L. J. **The infra-red spectra of complex molecules**. London, Chapman and Hall, 1975. 433p.
- 7 CANTO, Leonardo Bresciani. **Investigação de novos condutores iônicos sólidos híbridos sílica-polietilenoglicol para utilização em dispositivos electrocrômicos**. São Carlos, 1996. 33p. Monografia (Bacharelado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 8 Mc CALLUM, J. R.; VINCENT, A. C. **Polymer electrolyte reviews**. New York, Elsevier, 1987. 350p.
- 9 GIROTTO, E.M.; De PAOLI, M.A. transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química nova**, v.22, n.3, p.358-368, 1999.
- 10 ALVES, Valéria Almeida. **Caracterização físico-química por espectroscopia de impedância eletroquímica e estudo da estabilidade de ânodos de óxidos de importância em eletrocatalise: o sistema IrO₂ - TiO₂ - CeO₂**. São Carlos, 1998. 235p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 11 MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. New York, Wiley, 1987. 346p.

- 12 DRAGUNSKI, Douglas Cardoso. **Preparação de Eletrólitos Sólidos a partir de amido**. São Carlos, 2003. 163p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 13 GUIMARÃES, Karine Valadares. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de amido plastificado com etileno glicol, carbonato de propileno e mistura de glicol com poli(etileno glicol)**. São Carlos, 2003. 101p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 14 FERREIRA, Hoel Cristian Alves. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de HEC plastificada com glicerol**. São Carlos, 2002. 88p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 15 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Analytical chemistry**. New York, Saunders College Publishing, 1990. 642p.
- 16 DENNEY, R. C.; SINCLAIR, R. **Visible and ultraviolet spectroscopy**. London, John Wiley & Sons, 1993. 197p.
- 17 SOMMER, L. **Analytical absorption spectrophotometry in the visible and ultraviolet - the principles**. New York, Elsevier, 1989. 310p.
- 18 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Reading, Addison-Wesley, 1978. 555p.
- 19 WHITE, J. R.; THOMAS, E.L. Advances in SEM of Polymers. **Rubber Chemistry and Technology**, v.57, p.458-502, 1984.
- 20 DANIELS, T. **Thermal analysis**. New York, John Wiley & Sons, 1973. 272p.
- 21 WENDLANDT, W.W. **Thermal Analysis**. New York, John Willey, 1986. v.19
- 22 SIMAL, A L. **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos, DEMa, 1992. 106p.
- 23 CAVALHEIRO, E.T.G. A Influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas. **Química Nova**, v.18, n.3, p.305-308, 1995.
- 24 HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: fundamental and applications to polymer science**. New York, John Wiley, 1994. 158p.

- 25 LAFFERTY SV, NEWTON JM, PODCZECK F. Dynamic mechanical thermal analysis studies of polymer films prepared from aqueous dispersion. **International Journal of Pharmaceutics**, v.235, n.1-2, p.107-111, 2002
- 26 HONARY S, ORAFI H. The effect of different plasticizer molecular weights and concentrations on mechanical and thermomechanical properties of free films. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v.28, n.6, p.711-715, 2002
- 27 VACA-GARCIA, C.; GOZZELINO, G.; GLASSER, W.G.; BORREDON, M.E. Dynamic mechanical thermal analysis transitions of partially and fully substituted cellulose fatty esters. **Journal of Polymer Science Part b-Polymer Physics**, v.41, n.3, p.281-288, 2003
- 28 FROLLINI, Elisabete. **Lignina como substituta parcial de fenol em espumas e compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas.** São Carlos, 2002. 238p. Tese (Livre Docência) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Eletrólitos sólidos de HPC entrecruzada

4.1.1 – Oxidação da HPC

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada para caracterização dos compostos, de partida e sintetizados, com o objetivo de se confirmar a formação dos produtos das reações e averiguar as possíveis mudanças estruturais ocorridas por modificações químicas realizadas nas amostras, tais como a conversão do 1H-benzotriazol em 1Cl-benzotriazol (oxidante), obtenção da HPC oxidada e, posteriormente, entrecruzamento com diamina.

A oxidação da HPC foi etapa limitante deste assunto de pesquisa, já que até o presente momento não foram encontradas informações a respeito da oxidação de grupos hidroxila de HPC em grupos cetona. Embora sejam bem conhecidas essas reações para moléculas pequenas, dificilmente são aplicáveis para macromoléculas, devido principalmente à solubilidade limitada dos polímeros como também a difícil separação dos produtos das sínteses. Esta última dificuldade foi encontrada quando após vários ensaios e tentativas com diversos oxidantes, que em alguns casos até que oxidavam a HPC⁽¹⁾, a separação e purificação do produto de reação (HPC oxidada) foi bastante penosa e freqüentemente impossível.

Para contornar o problema, a constante busca de condições adequadas para oxidação e purificação da HPC levou a encontrar um relato sobre as propriedades de oxidação, em condições brandas, do 1-Cl-benzotriazol⁽²⁾. Este último é preparado a partir de 1-H-benzotriazol, como descrito em detalhes na parte experimental, e a eficiência dessa reação

pode ser comprovada por espectroscopia no IR cujos resultados estão expressos na Figura 4.1.

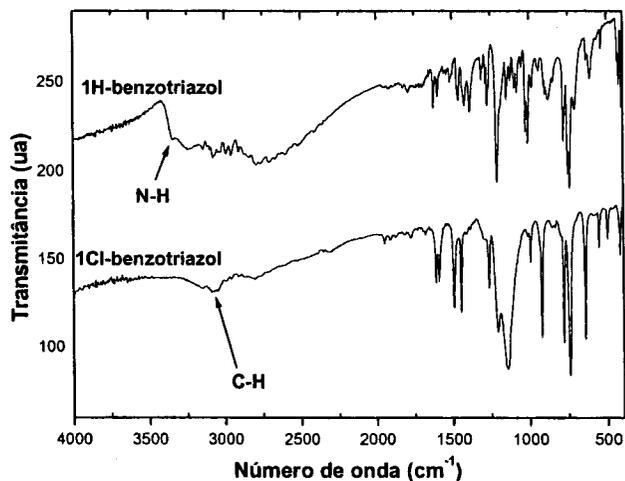
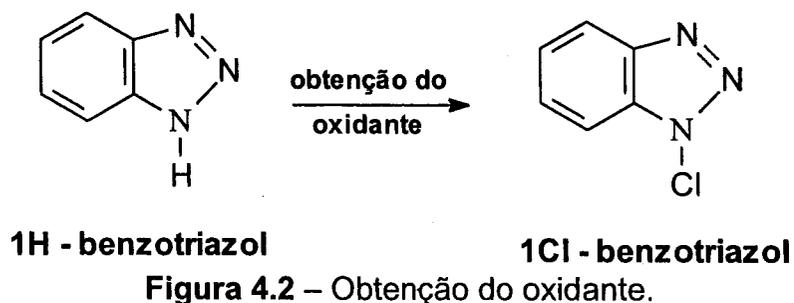


Figura 4.1 – Espectro no infravermelho do oxidante.

Ambos os espectros, do composto 1H- e 1Cl-benzotriazol (Figura 4.1), mostram grande variedade de bandas - na maioria finas e de média a alta intensidades - com algumas bandas sobrepostas. Os principais picos podem ser atribuídos às ligações C-H presentes no anel aromático que originam as bandas nas regiões de 3010-3100 cm^{-1} (intensidade média). A principal diferença entre estes dois espectros aparece na região de maior número de onda, na faixa de 3300-3500 cm^{-1} no qual se observa, no caso de 1H-benzotriazol, a banda da ligação N-H de intensidade média e larga, inexistente no espectro do 1Cl-benzotriazol. Essa banda é muito importante pois permite confirmar a obtenção do oxidante que não possui a ligação N-H, uma vez que em sua síntese o hidrogênio foi substituído pelo cloro⁽²⁾, como apresentado na Figura 4.2.



Com o objetivo de verificar se houve total conversão do 1H-benzotriazol em 1Cl-benzotriazol (oxidante), foram realizadas medidas de análise elementar. Por meio dessa técnica foram quantificados os teores de carbono, oxigênio, nitrogênio e cloro nas amostras de 1H-benzotriazol ($C_6H_5N_3$) e 1Cl-benzotriazol ($C_6H_4N_3Cl$) e comparados com os valores teóricos, os quais são referenciais para avaliação dos dados obtidos na análise. Os resultados dessas análises estão expressos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Teores de C, H, N e Cl do 1Cl-benzotriazol (oxidante) e 1H-benzotriazol

	1H-benzotriazol		1Cl-benzotriazol	
	obtido	calculado	obtido	calculado
%C	60.8	60.4	47.5	46.9
%H	3.7	4.2	2.8	2.6
%N	35.6	35.3	27.9	27.4
%Cl	-	-	-	23.1
$\Sigma\%$	100,1	99.9		100

A Tabela 4.1 revela que as porcentagens de C, H, N e Cl para as diferentes amostras são, de maneira geral, quase iguais aos calculados teoricamente. As pequenas diferenças possivelmente são decorrentes do fato de haver presença de impurezas nas amostras em análise. Esses resultados sugerem que houve total conversão do 1H-benzotriazol em 1Cl-benzotriazol.

Uma vez obtido e caracterizado o oxidante, este foi usado para oxidar a HPC. A reação se demonstrou bastante interessante, principalmente do ponto de vista de separação dos produtos, pois o oxidante, em sua forma reduzida, precipita da solução de HPC oxidada. A confirmação desta reação foi novamente efetuada por espectroscopia no IR com resultados expressos na Figura 4.3, na qual além dos espectros da HPC e HPC oxidada (foi usada quantidade do oxidante para 50% de oxidação de grupos hidroxila); está apresentado também o espectro do oxidante utilizado.

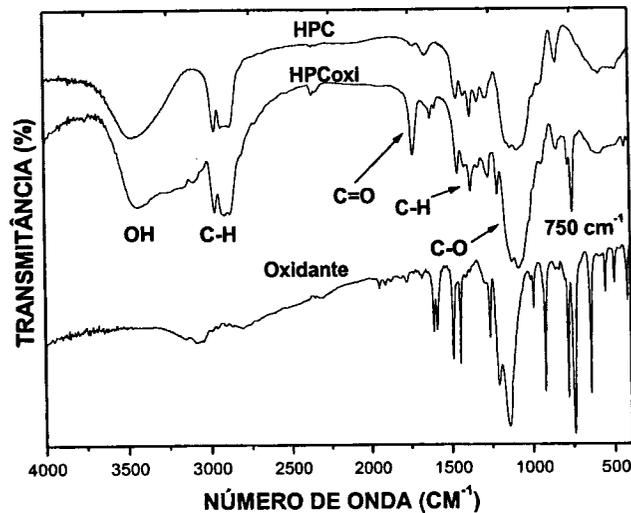


Figura 4.3 – Espectro da HPC, HPC oxidada (50% de oxidação) e do oxidante.

Como pode ser verificado na Figura 4.3, o espectro da hidroxipropilcelulose é bastante complexo, rico em bandas, o que é decorrente de grande gama de grupos funcionais presentes. Entre diferentes grupos funcionais este polímero possui, em sua estrutura, grande quantidade de grupos hidroxilas ligados a carbono saturado, podendo ser classificado como poliálcool. Estes grupos podem ser confirmados através de picos largos, com intensidade forte, na faixa de $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, referentes ao estiramento das ligações -OH de álcool.

Além desses grupos, o espectro de HPC revela presença de picos mais estreitos com intensidade média na região de $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, referentes à deformação angular e em 2900 cm^{-1} devido ao estiramento das ligações C-H. As bandas de intensidade forte e larga, relativas ao estiramento das ligações C-O de álcool, aparecem na região de 1000 cm^{-1} e de C-O de éter na faixa de $1100\text{ a }1170\text{ cm}^{-1}$ ⁽³⁾.

A reação de oxidação de HPC provocou grande mudança na região em torno de 1730 cm^{-1} , relativa ao grupo carbonila (Figura 4.3). A existência dessa banda é indício que a oxidação da HPC ocorreu; mas de forma parcial, o que pode ser constatado pela pequena intensidade dessa banda. A oxidação parcial também pode ser confirmada pela presença da banda OH, justificando que nem todos os grupos hidroxilas da HPC foram convertidos à carbonila, o que está de acordo com a quantidade de oxidante

utilizado. Além destas bandas características também se verifica no espectro da HPC oxidada a presença de uma banda na região de 750 cm^{-1} , provavelmente proveniente do oxidante, o que indica que ele não foi totalmente removido na etapa de purificação.

Após o sucesso da etapa de oxidação da HPC foi determinado o tempo ideal para a síntese de oxidação. Para isso preparou-se uma reação para que houvesse conversão de 100% das hidroxilas da HPC em carbonila. De tempo em tempo, ao longo da síntese, foram coletadas amostras, às quais adicionou-se éter de petróleo, obtendo-se um sólido que foi caracterizado por infravermelho. Esse procedimento foi realizado até não se observar mudança alguma na intensidade da banda carbonila. Os resultados selecionados e plotados juntos, para melhor visualização das mudanças ocorridas na intensidade da banda carbonila, estão mostrados na Figura 4.4.

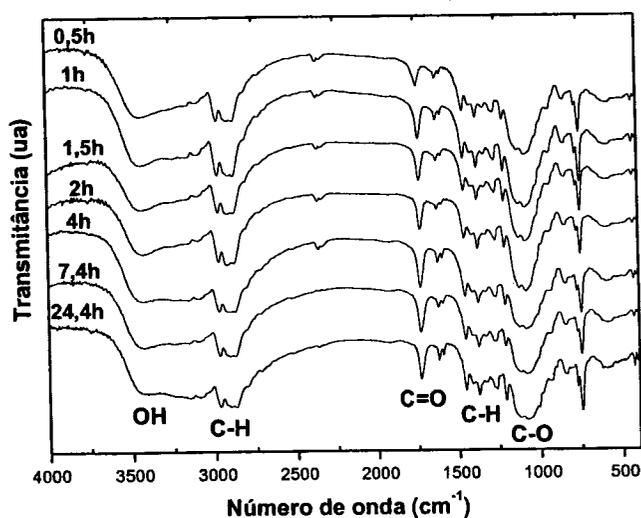


Figura 4.4 – Espectro do infravermelho da HPC oxidada (100% de oxidação).

A análise da Figura 4.4 mostra que o aumento do tempo de reação provoca aumento da intensidade da banda carbonila que, a seguir, se estabiliza, sem que haja variação com aumento do tempo de síntese. Para visualizar melhor a evolução desta reação de oxidação, na Figura 4.5 foi plotada a razão entre a banda éter (que não sofre variação na síntese) e banda carbonila. Observa-se, no gráfico, a diminuição exponencial da razão

de intensidade da banda éter/banda carbonila com aumento de tempo de reação até um valor limite de 6h. Após esse tempo, a mudança não é mais significativa. Desta forma 6h foi definido como o melhor tempo para sínteses de oxidação de HPC com 1-clorobenzotriazol.

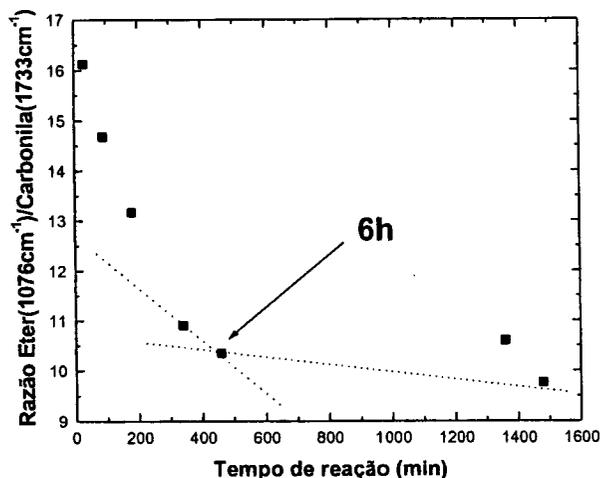


Figura 4.5 – Determinação do tempo de oxidação da HPC.

4.1.2 – Entrecruzamento da HPC

Como um dos principais objetivos deste trabalho foi a obtenção de redes de derivados de celulose com propriedades de condução iônica, a amostra de HPC oxidada com 1-Cl-benzotriazol (50% de oxidação) foi submetida, a seguir, a uma reação de entrecruzamento com diamina de poli(óxido de propileno) (Jeffamina). Neste caso, também, a avaliação da ocorrência de reação e os compostos sintetizados foram caracterizados por meio da espectroscopia no infravermelho, cujo resultado está apresentado na Figura 4.6b e comparado com o espectro de HPC oxidada apresentado na Figura 4.6a.

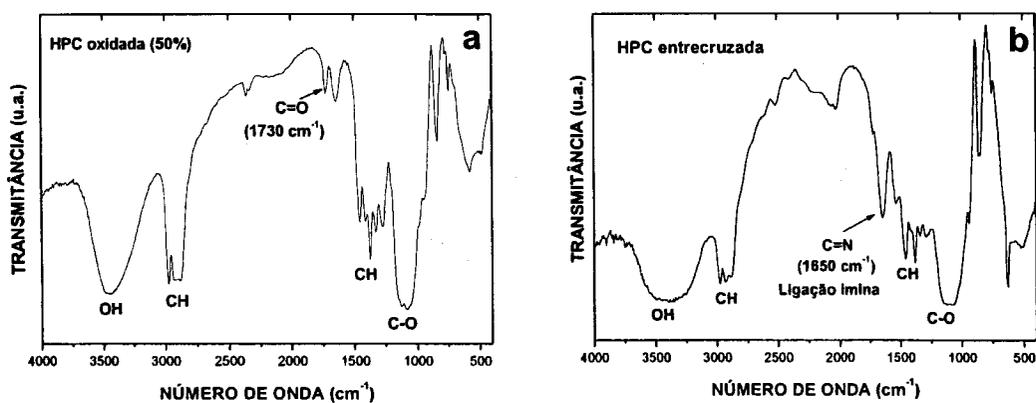


Figura 4.6 – Espectro da HPC oxidada (a) e entrecruzada (b).

O espectro da amostra HPC entrecruzada (Figura 4.6b), comparado ao da amostra de HPC oxidada (Figura 4.6a), apresenta modificações no formato das bandas CH (em torno de 2700 cm⁻¹ e 1400 cm⁻¹) e da banda éter em 1100 cm⁻¹. Este fato sugere a ocorrência do entrecruzamento, uma vez que a amina utilizada possui grupos CH e éter em sua estrutura, conforme mostrado na Figura 4.7 e explicados na Tabela 4.2.

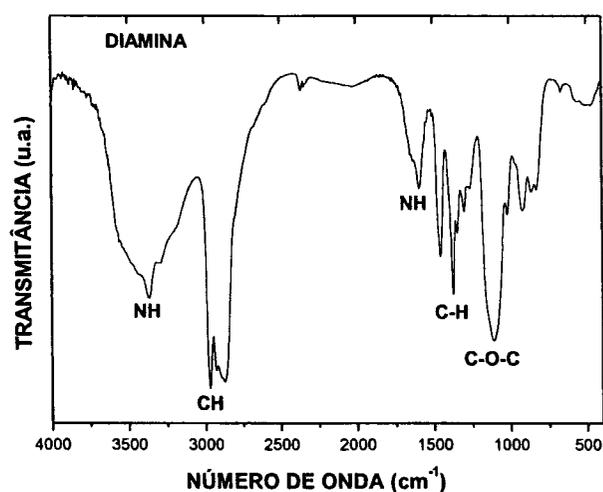


Figura 4.7 - Espectro da Jeffamina.

Tabela 4.2 – Principais bandas de absorção no IR observada para a amina

Número de onda (cm ⁻¹)	intensidade	Tipo de deformação	ligação
3450	larga e média	axial simétrica e assimétrica	NH
2860	forte	axial	CH, CH ₂ e CH ₃ alifáticos
1400	média	angular simétrica	CH (metileno)
1640-1590	fraca	angular simétrica	NH
1105	forte	axial assimétrica	COC (éter)
900	fraca	angular simétrica fora do plano	CH

Além das modificações das bandas da HPC oxidada e entrecruzada (Figura 4.6) apontadas acima, há como diferença marcante a presença de uma banda de intensidade média em torno de 1650 cm^{-1} na amostra de HPC entrecruzada (espectro b) a qual poderia ser atribuída à ligação C=N do grupo imina⁽⁴⁻⁷⁾. Também a banda carbonila em 1720 cm^{-1} não é mais observada no produto entrecruzado. Essas mudanças apresentadas no espectro da amostra HPC entrecruzada são fortes indícios de ter havido sucesso na reação de entrecruzamento. Porém não se obteve, como inicialmente desejado, a amostra na forma de um filme com boas propriedades mecânicas, o que inviabilizou a realização de medidas de DMTA. A HPC entrecruzada apresentou-se na forma de um filme bastante maleável, adesivo, com coloração amarelada e insolúvel em vários solventes orgânicos, como descrito abaixo.

4.1.3 – Teste de solubilidade

Na tentativa de comprovar o sucesso da reação de entrecruzamento, foram feitos testes de solubilidade iniciados pelos testes de solubilidade da HPC oxidada, que se mostrou solúvel em álcool etílico, água e em uma série de solventes orgânicos enumerados no item 3.6 do capítulo III. Em seguida, foram feitos testes de solubilidade de amostras entrecruzadas levando em conta que o entrecruzamento é uma reação que estabelece ligações do tipo covalente entre cadeias poliméricas, o que deveria dificultar a penetração do solvente e sua posterior solubilização. Desta forma, o produto entrecruzado deveria se apresentar insolúvel em qualquer solvente. Assim, a ausência de solubilidade é mais um indicador da ocorrência de reação de entrecruzamento. O solvente inicialmente testado para a HPC entrecruzada foi o álcool etílico (solvente utilizado na síntese); seguido de diclorometano, dimetilformamida, dimetilacetamida e dimetilsulfóxido. A não solubilização do produto nestes solventes indicou, mais uma vez, a formação de rede, isto é, produto entrecruzado.

4.1.4 – Análise Térmica – DSC

As medidas de DSC foram realizadas com o objetivo de verificar o comportamento térmico das amostras com enfoque na determinação, se existente, da temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g das amostras foi determinada pelo mesmo método utilizado para os eletrólitos de HEC plastificada com glicerol (capítulo 5), obtendo como valor da T_g a extremidade do pico da derivada primeira da curva de DSC.

A Figura 4.8 apresenta a curva DSC da HPC oxidada (50% de oxidação) no qual não se observa variação significativa na linha de base, o que indica que a HPC oxidada não possui T_g detectável na faixa de temperatura estudada de -90 a 120°C . Isso estaria de acordo com a literatura, onde a temperatura de transição vítrea para a HPC foi determinada na faixa de 130 a 200°C ⁽⁸⁾, isto é, acima do intervalo estudado.

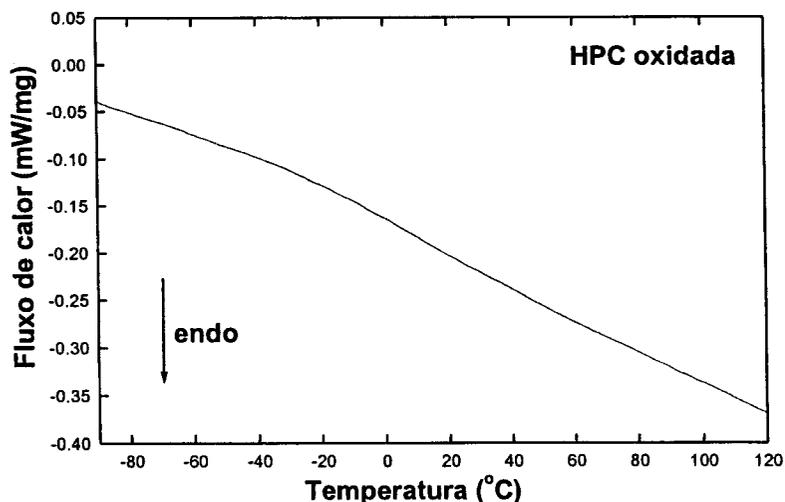


Figura 4.8 – Curva de DSC da HPC oxidada.

Na Figura 4.9 estão apresentadas as curvas de DSC dos eletrólitos obtidos a partir de HPC entrecruzada. Ao contrário da HPC oxidada, essas amostras demonstram mudança bastante acentuada na linha de base, típica de T_g . A presença de T_g provavelmente é consequência da introdução de cadeias de poliéteres (proveniente da diamina) que confere flexibilidade ao sistema polimérico. A ocorrência de T_g pela introdução de cadeias de

poliéteres na HPC também foi observado por Regiani ⁽³⁾ que sintetizou, também, as redes de HPC com diisocianatos provenientes de Jeffaminas.

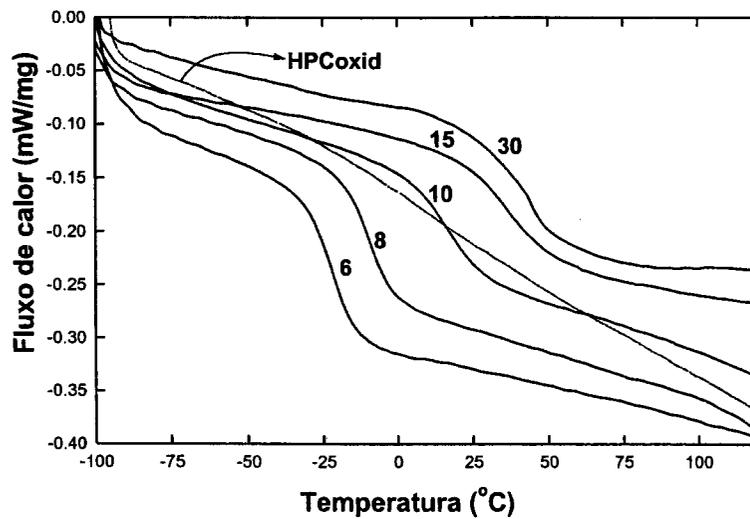


Figura 4.9 – Curva de DSC da HPC enxertada com diamina e contendo diferentes concentrações de LiClO₄.

Também esta figura revelou que o aumento do teor de sal provoca diminuição da T_g como detalhado na Tabela 4.3. Isso pode ser explicado pelo fato de o perclorato de lítio ser bastante hidrofílico e promover a absorção de água do ambiente. A água, por sua vez, possui ação plastificante, no caso atuando como agente flexibilizante da matriz polimérica reticulada, resultando macroscopicamente em um filme mais flexível, o que se reflete na história térmica, com diminuição no valor da T_g dessas amostras. Assim, à medida que maior quantidade de água é incorporada (aumento do teor de sal) os efeitos tornam-se mais pronunciados. A transição vítrea desloca-se progressivamente para temperaturas mais baixas, atingindo o mínimo para o eletrólito com concentração de sal de [O]/[Li]=6.

Tabela 4.3 – Temperatura de transição vítrea em função do teor de sal

[O]/[Li]	6	8	10	15	30
T _g (°C)	-22	-11	16	35	44

A ocorrência de T_g é mais uma evidência do sucesso da reação de entrecruzamento. Baixa temperatura de transição vítrea é uma das características desejadas para melhorar a condução iônica do eletrólito.

4.1.5 - Medidas de condutividade iônica dos eletrólitos de HPC reticulada.

Como o objetivo principal deste estudo foi a obtenção de eletrólitos sólidos poliméricos a partir de HPC oxidada e entrecruzada com diamina; filmes contendo sal de lítio nas concentrações de $[O]/[Li]=50, 30, 20, 15, 12, 10, 8, 6$ e 5 foram submetidos à medidas de condutividade iônica.

O gráfico do log da condutividade em função da concentração de perclorato de lítio está expresso na Figura 4.10, a qual revela que o aumento da quantidade de sal nas amostras provoca aumento gradual, mas não linear, nos valores da condutividade. A condutividade aumenta de aproximadamente 10^{-8} S/cm para amostra com concentração de $[O]/[Li]=50$ para 10^{-5} S/cm, para amostra com concentração de $[O]/[Li]=6$, no qual é alcançado seu valor máximo. Vale a pena lembrar que no cálculo do valor da concentração de $[O]$ foram levados em conta todos os oxigênios presentes na amostra (oxigênios do polímero e da diamina). Abaixo da razão $[O]/[Li]=6$ os valores de condutividade diminuem provavelmente devido ao aparecimento de pares iônicos e agregados (a movimentação dos pares iônicos e agregados pode levar à difusão de massa mas não à migração de cargas⁽⁹⁾) os quais são resultantes da presença de sal não dissociado. Agregados e pares iônicos levam à diminuição na mobilidade das cargas, dificultando a condução iônica⁽¹⁰⁾. Este comportamento é bastante parecido com os resultados obtidos em nosso laboratório para ESP de amido plastificado⁽¹¹⁻¹³⁾ e HEC plastificada⁽¹⁴⁾.

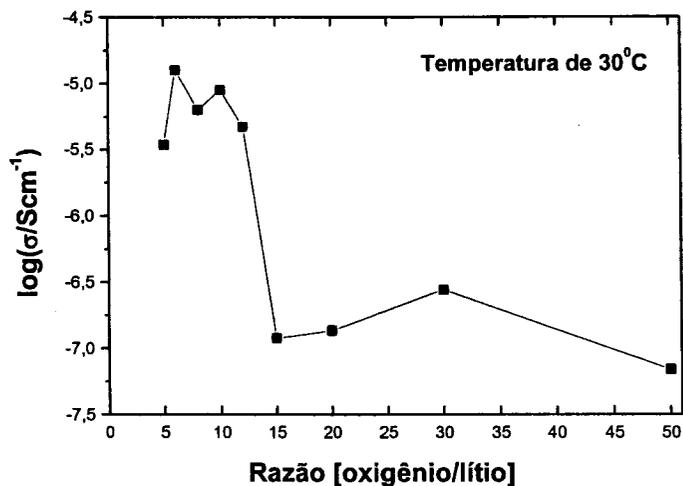


Figura 4.10 – Condutividade em função da concentração de sal.

O gráfico do log da condutividade em função do inverso da temperatura, para dois eletrólitos com teores de perclorato de lítio de [O]/[Li]=6 e 12, está expresso na Figura 4.11. Esses resultados são representativos das demais amostras com diferentes concentrações de sal. Como pode ser observado, nesta figura, todas as amostras apresentaram um aumento de condutividade iônica, em função da temperatura, de aproximadamente duas ordens de grandeza, no intervalo da temperatura ambiente até ~80°C.

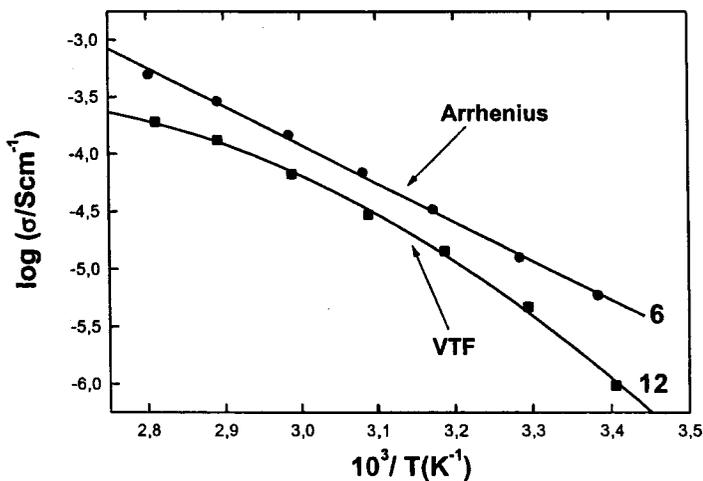


Figura 4.11 - Log (σ) versus temperatura para HPC entrecruzada e litiada

Os gráficos da Figura 4.11 permitem também avaliar a forma como as espécies móveis (íons) migram na matriz polimérica. Assim, observa-se, em algumas amostras, que a condutividade em função da temperatura varia linearmente com o aumento da temperatura ([O]/[Li]=50 e 6); mas para a grande maioria das amostras, não se observa mais essa linearidade ([O]/[Li]=30, 20, 15, 12, 10 e 8). Isto significa que as espécies responsáveis pela condução estão inseridas em uma matriz que ora coopera com o deslocamento dos íons (Modelo VTF característico para amostras entrecruzadas^(3,12)) e em concentrações altas de sal ([O]/[Li]=6) ou muito baixas ([O]/[Li]=50) estes movimentos parecem não ter grandes influências no transporte iônico (Modelo Arrhenius); caso das amostras plastificadas⁽¹¹⁻¹⁴⁾.

O modelo Arrhenius é representado pela equação abaixo⁽¹⁵⁻¹⁷⁾:

$$\text{Log } \sigma = \text{log } A + (-E_a/2,303RT)$$

Onde:

A é uma constante independente da temperatura;

E_a é a energia de ativação e

R a constante dos gases.

Enquanto o modelo VTF (Vogel-Tamman-Fulcher) é descrito pela equação:

$$\sigma(T) = \frac{A}{T^{1/2}} \exp\left[-\frac{\Delta E}{(T-T_0)}\right]$$

Onde **A** – é fator pré-exponencial referente ao número de transporte iônico a dada temperatura **T**; **ΔE**- pseudo energia de ativação e **T₀** é um valor característico do condutor iônico, ou seja, **T₀ = T_g-50K**, onde **T_g** é a temperatura de transição vítrea, determinada pela técnica de DSC, por exemplo Figura 4.9. Construindo-se o gráfico de **ln(σ x T^{0,5}) versus 1/(T-T₀)** determinam-se os parâmetros **A** e **ΔE** a partir dos coeficientes linear e

angular da reta obtida ⁽³⁾. Na Figura 4.12 está exemplificado o ajuste VTF para o eletrólito com concentração de sal de $[O]/[Li]=12$.

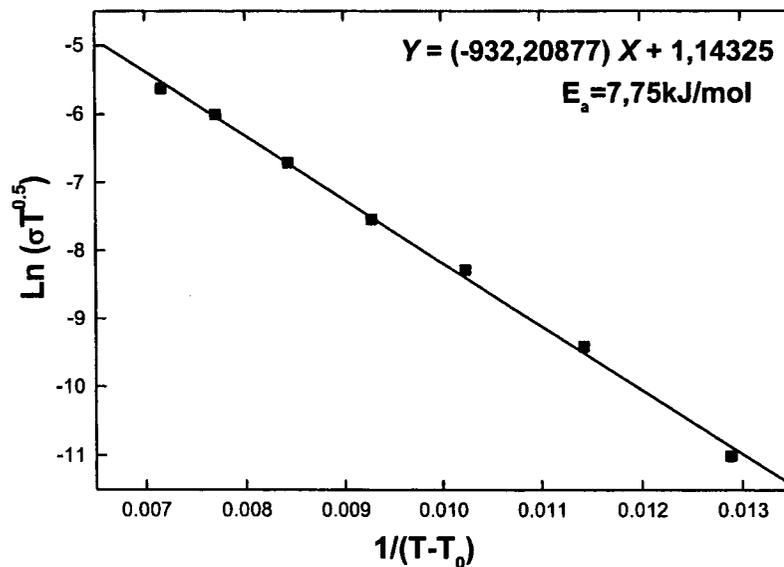


Figura 4.12 - Ajuste VTF para a HPC entrecruzada e litiada com $[O]/[Li]=12$.

O comportamento do tipo VTF tem sido observado em diversos tipos de eletrólitos sólidos à base de poliéteres (o que é mais uma evidência de ocorrência de entrecruzamento) sendo decorrente do acoplamento do movimento iônico com o movimento das cadeias do poliéter ^(3,12,18,19).

Ambos os modelos também são usados para determinação da energia de ativação (E_a) do processo de transporte iônico. Os resultados destas análises matemáticas, como também o log da condutividade iônica para os eletrólitos contendo diferentes concentrações de perclorato de lítio e comportamento do tipo VTF estão mostrados na Figura 4.13. Nesta figura observa-se certa tendência de diminuição do valor da E_a com o aumento da condutividade iônica; os eletrólitos que apresentaram os maiores valores de condutividade ($[O]/[Li]=12, 10, 8$ e 5) mostram os menores valores de E_a .

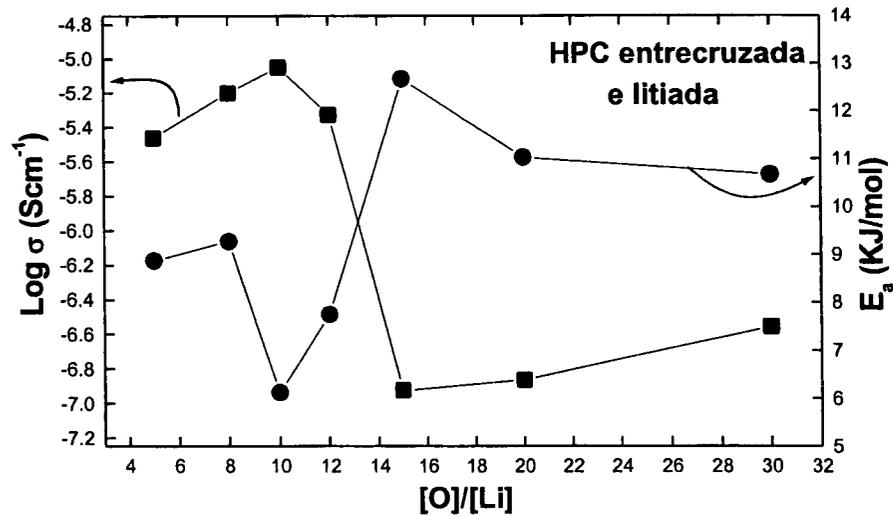


Figura 4.13 - E_a e $\text{Log } \sigma$ em função do teor de LiClO_4 .
(Cálculo realizado pelo ajuste VTF).

Os valores obtidos neste trabalho demonstraram ser compatíveis aos resultados determinados por Regiani⁽³⁾ a qual preparou filmes de HPC entrecruzada (mesmo polímero utilizado neste estudo) com diisocianato de poli(óxido de propileno) encontrando valores de E_a da ordem de 15 a 23kJ/mol. Os valores de E_a deste último trabalho são maiores que os obtidos neste estudo, porém a avaliação dos resultados de condutividade da HPC entrecruzada com diisocianatos mostra que os melhores resultados foram da ordem de 10^{-6}Scm^{-1} a 60°C , justificando a obtenção de E_a maiores no presente estudo.

Com relação aos eletrólitos de $[\text{O}]/[\text{Li}]=6$ e 50 , a energia de ativação foi calculada pelo ajuste de Arrhenius, com resultado de $64,3 \text{ KJ/mol}$ ($[\text{O}]/[\text{Li}]=6$) e $105,5 \text{ KJ/mol}$ ($[\text{O}]/[\text{Li}]=50$). Os valores de E_a são maiores dos que os apresentados pelo ajuste VTF provavelmente devido à não participação dos movimentos das cadeias poliméricas no transporte iônico.

Para melhor compreensão dos mecanismos de condutividade foram realizadas análises da variação da constante dielétrica, perda dielétrica e condutividade iônica em função da frequência da tensão senoidal aplicada nos filmes, com diferentes concentrações de sal e em diferentes temperaturas^(11,12,20).

4.1.6 - Medidas de σ , ϵ_r e E_i versus freqüência dos eletrólitos de HPC.

A constante dielétrica é uma medida da habilidade do material em separar cargas opostas. Atrações e repulsões eletrostáticas entre íons são menores em meios com alta constante dielétrica, uma vez que nesses meios, a força entre duas partículas carregadas fica reduzida, tornando os íons estáveis. Em eletrólitos, o aumento da constante dielétrica pode significar maior dissociação e solvatação dos íons provenientes do sal inibindo, assim, a formação de pares iônicos, agregados e cristais.

Na Figura 4.14 estão apresentados os gráficos da constante dielétrica para eletrólitos com diferentes teores de sal (Figura 4.14a) e para o eletrólito que apresentou melhores valores de condutividade ($[O]/[Li]=6$) estão graficados os resultados da variação da constante dielétrica em função da temperatura (Figura 4.14b).

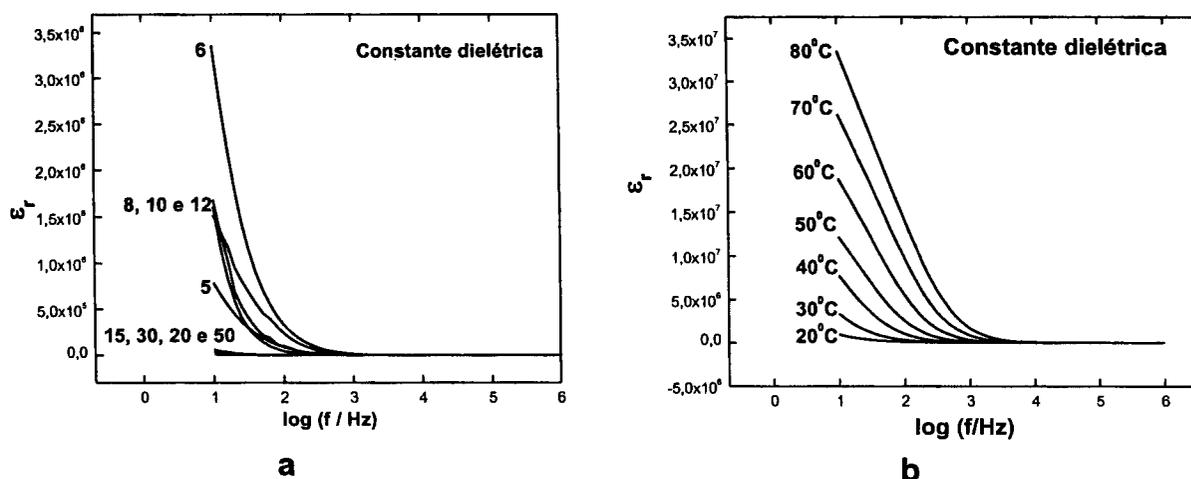


Figura 4.14 - Constante dielétrica em função da freqüência para eletrólitos contendo diferentes concentrações de LiClO_4 .

Na Figura 4.14a observa-se, para todas as amostras, que a constante dielétrica tem altos valores em baixas freqüências. Quando são aplicadas tensões de baixas freqüências, os íons tendem a se acumular na interface eletrodo-eletrólito. Isto é demonstrado pelo gráfico de σ versus $\log(f)$ (Figura 4.15), o qual mostra que a condutividade apresenta seus menores valores em baixas freqüências, decorrência de uma menor mobilidade dos íons.

É importante reportar que a condutividade (σ) é governada pelo número de espécies carregadas no material e também pela mobilidade (facilidade de movimento) dos íons, ou seja, $\sigma=qn\mu$, onde q é uma constante, n é o número de portadores de cargas e μ é a mobilidade iônica.

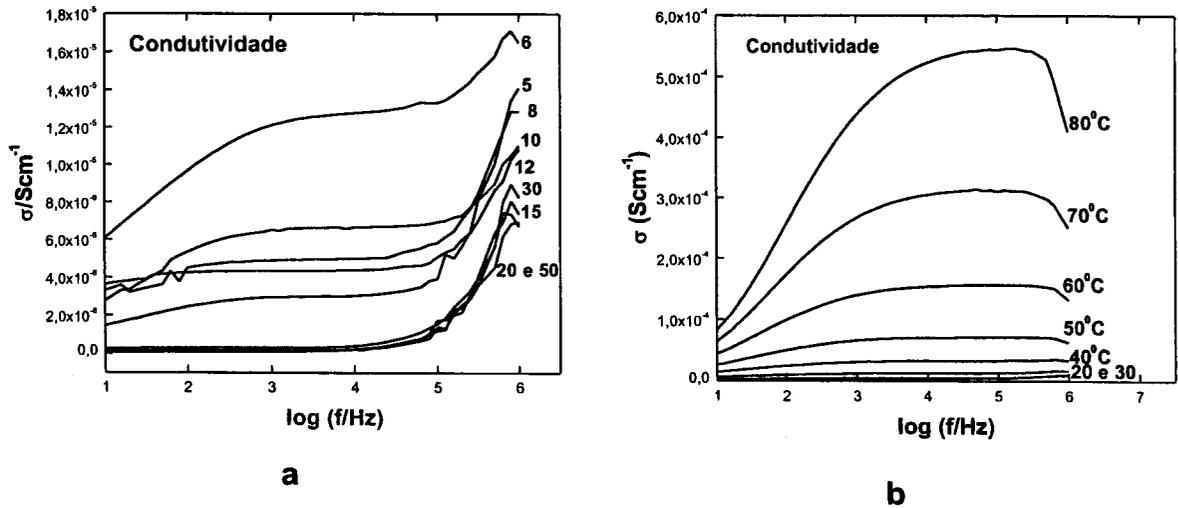


Figura 4.15 - Condutividade em função da freqüência da tensão aplicada para amostras de ESP a base de HPC enxertada e contendo diferentes concentrações de LiClO₄ (a) a diferentes temperaturas (b).

Os valores de constante dielétrica, em regiões de baixa freqüência, para filmes que apresentaram maiores condutividade ([O]/[Li]=12, 10, 8 e 6) é maior do que para filmes com baixa condutividade ([O]/[Li]=5,15,20,30 e 50). Para um determinado eletrólito ([O]/[Li]=6) observa-se, também, aumento de ϵ_r com o aumento da temperatura. Estes dados concordam com os apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12 e sugerem que a análise dos valores de constante dielétrica ajudam a entender e em parte explicar a habilidade de um polímero em dissolver sais. Assim, pode ser observado que quando aumenta o número de íons móveis na amostra (região de maiores concentrações de sal e alta constante dielétrica) ou quando a temperatura aumenta, ocorre simultaneamente aumento da condutividade, uma vez que esta é proporcional ao número de espécies carregadas móveis. Desta forma, quanto maior a constante dielétrica de um filme maior será sua habilidade em separar íons, ou seja, mais efetiva a dissociação do sal. A

diminuição da condutividade e da constante dielétrica no filme com concentração do sal de $[O]/[Li]=5$ confirma o que foi discutido anteriormente; possivelmente neste eletrólito o sal não se encontra totalmente dissolvido (baixa constante dielétrica), podendo ter ocorrido a formação de agregados e pares iônicos, o que levaria à diminuição da condutividade.

A análise dos dados de perda dielétrica também pode revelar a existência de fenômenos de relaxação na amostra⁽²⁰⁾. Entre as relaxações pode ser citada a presença da água, cuja contribuição para a condutividade iônica do material pode ser^(11,12) evidenciada como um pico de relaxação no gráfico da perda dielétrica em função da frequência, como no caso de amostras de HPC entrecruzada (Figura 4.16). Contudo isso ainda é uma questão polêmica, já que estudos efetuados por Rodrigues⁽²¹⁾ demonstraram que no caso das amostras de ESP a base de amido plastificado, nem sempre a presença de água é evidenciada através destes picos de relaxação. As amostras enxertadas, na forma de filme, possuem em sua composição polissacarídeo (HPC), perclorato de lítio e diamina, que são substâncias bastante higroscópicas, ou seja, apresentam grande afinidade pela água. Isso é devido à presença de grupos funcionais polares como OH e NH_2 (presentes no polissacarídeo e diamina respectivamente), que propiciam formação de uma camada ou filme de água, freqüentemente referida como hidratação ou água de ligação. Além desses fatores, o caráter hidrofílico desse tipo de material pode ser aumentado por meio da introdução de sal na matriz polimérica. Portanto, através das análises de perda dielétrica dos filmes é possível tentar avaliar a presença de água residual nas amostras e verificar se ela atua de maneira significativa nos valores obtidos de condutividade iônica.

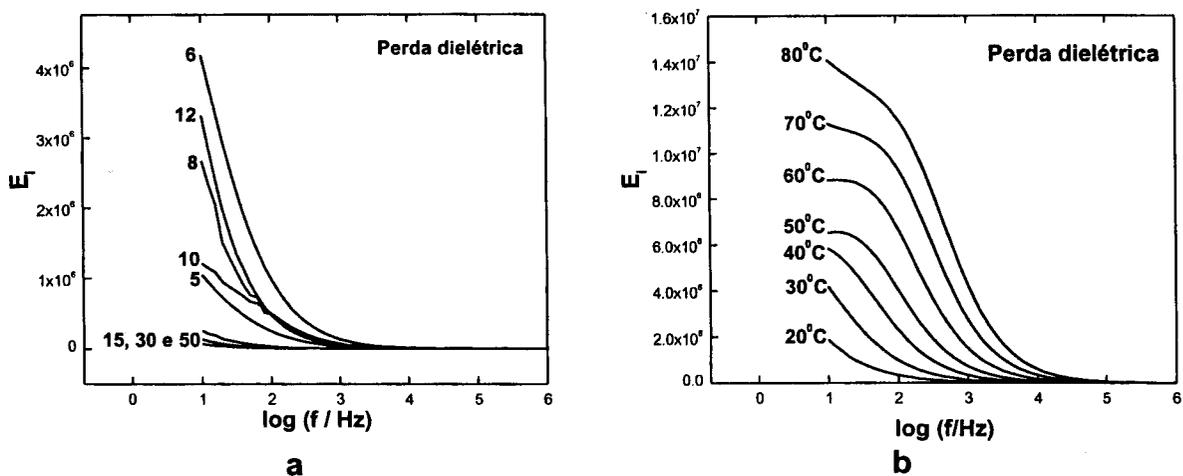


Figura 4.16 - Perda dielétrica em função da frequência do potencial aplicado para ESP de HPC enxertada e contendo diferentes concentrações de sal à temperatura ambiente (a) e da amostra com $[\text{O}]/[\text{Li}]=6$ em diferentes temperaturas (b).

Como mostram os resultados da perda dielétrica em função da frequência do potencial aplicado, os eletrólitos com diferentes concentrações de sal (Figura 4.16a) não apresentaram pico de relaxação. Isto significa que, por esta técnica, não há evidências da água residual contribuir para aumento da condutividade. Já a análise dos resultados do eletrólito com concentração de sal de $[\text{O}]/[\text{Li}]=6$, em diferentes temperaturas (Figura 4.16b), apresenta os picos de relaxação em temperaturas maiores que 40°C, demonstrando que, a umidade provavelmente passa a influenciar nos valores de condutividade quando se aumenta a temperatura da amostra, o que está de acordo com alguns resultados obtidos por Rodrigues⁽²¹⁾.

4.1.7 – Análise Termogravimétrica – TG

Como os eletrólitos sólidos poliméricos estão sendo desenvolvidos para serem aplicados em diversos dispositivos práticos, é interessante conhecer não somente suas vantagens em relação aos valores de condutividade iônica mas, também, seus limites de funcionamento, ou seja, a temperatura de degradação. Assim, os eletrólitos sólidos com diferentes teores de sal foram submetidos à análises termogravimétricas, cujos

resultados estão mostrados na Figura 4.17. Devido a semelhança dos termogramas, foram selecionados 3 eletrólitos, contendo sal de lítio na concentração de $[O]/[Li]=6, 15$ e 50 .

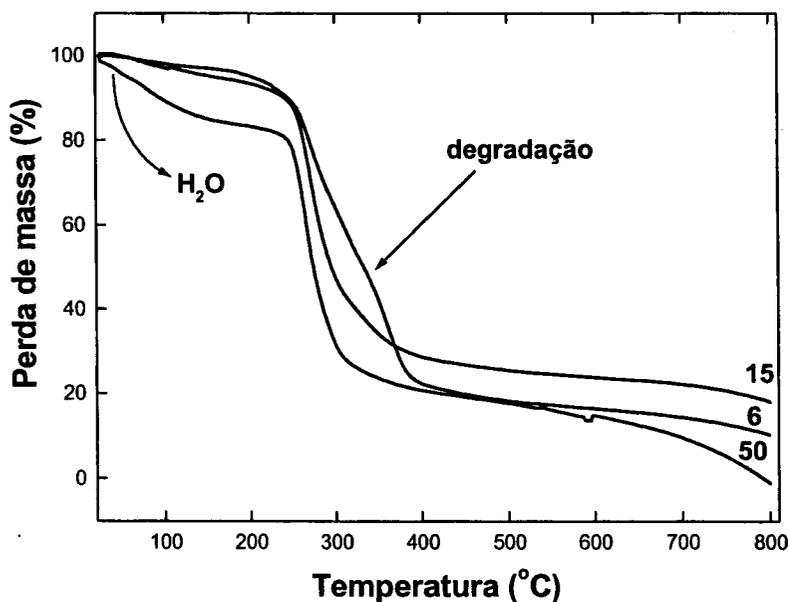


Figura 4.17 - Curvas termogravimétricas dos eletrólitos.

De todas as amostras analisadas, somente o eletrólito com maior concentração de sal ($[O]/[Li]=6$) apresentou perda de massa inicial mais acentuada de $\sim 15\%$, até à temperatura de 120°C (Figura 4.17). Esta grande perda de massa pode ser atribuída à presença de maior quantidade de umidade residual (aumento da quantidade de perclorato de lítio que é bastante higroscópico) a qual se vaporiza nesse intervalo de temperatura. Em temperaturas maiores, na faixa de 200 a 250°C , a perda de massa que ocorre nesta etapa pode ser atribuída ao início da decomposição do eletrólito. Observa-se que a temperatura de início de decomposição é similar para todos os eletrólitos indicando que a variação da concentração de sal não altera a estabilidade térmica das amostras.

A região de temperatura superior a 250°C até a formação do resíduo a $\sim 500^\circ\text{C}$ corresponde à etapa principal de decomposição. Neste intervalo ocorre grande perda de massa da ordem de 60% , em uma única etapa. Do ponto de vista molecular, durante este estágio ocorre a ruptura aleatória das cadeias, provocando liberação de componentes de baixa massa molar que

se vaporizam, levando à perda de massa observada via TGA. Contudo, essa degradação não é completa até à temperatura de 800°C (exceção da amostra de $[O]/[Li]=50$) já que ainda há significativa porcentagem de resíduos sólidos (em torno de 20%) constituídos provavelmente por resíduos provenientes da decomposição térmica do sal contido no eletrólito, perclorato de lítio, que, ao se degradar, pode formar cloreto de lítio (produto sólido) e oxigênio ⁽²²⁾.

4.1.8 – Espectroscopia no UV/Vis e infravermelho próximo

Para que um eletrólito sólido polimérico seja aplicado em dispositivos como janelas electrocrômicas, por exemplo, é necessário que ele tenha além de boa condutividade iônica também transparência na região do visível. Para isso foram obtidos os espectros na região UV/Vis. Novamente, como os resultados destas análises das diferentes amostras se mostraram bastante semelhantes, foram selecionados quatro espectros dos filmes contendo sal na concentração de $[O]/[Li]= 50, 15, 8$ e 10 e mostrados na Figura 4.18.

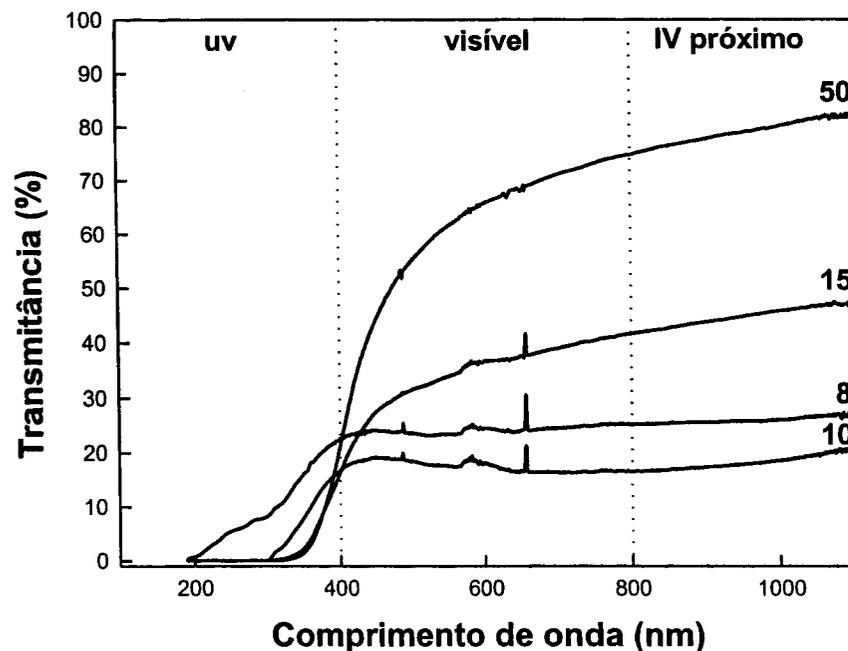


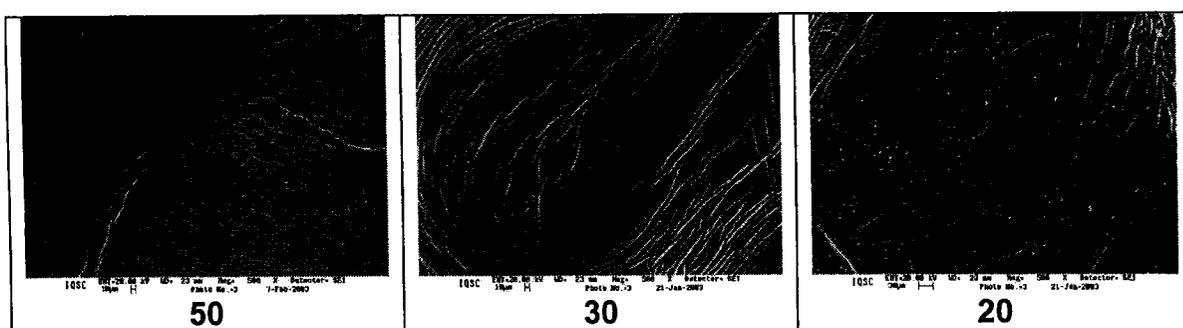
Figura 4.18 - Espectros de UV/Vis e infravermelho próximo dos eletrólitos de HPC entrecruzada.

O resultado destas análises revela que as amostras com maior teor de sal ($[O]/[Li]= 15, 10$ e 8) apresentaram transmitância de 15 a 40% na faixa do visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético. O eletrólito com menor teor de sal de lítio ($[O]/[Li]= 50$) foi o que apresentou maior transmitância nessa região, atingindo 70% em comprimentos de onda maiores. Desta forma, observa-se haver perda de transmitância com o aumento da concentração de sal. Além disso, o gráfico mostra que todas as amostras absorvem a radiação eletromagnética da faixa ultravioleta; os eletrólitos com concentração do sal de $[O]/[Li]=15$ e 50 são totalmente opacos até $\sim 350\text{nm}$.

4.1.9 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As superfícies das amostras condutoras iônicas de HPC entrecruzada foram também analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para três diferentes ampliações das imagens (500x, 1000x e 3000x) (Figuras 4.19 a 4.21).

As micrografias com ampliação de 500x, mostradas na Figura 4.19, revelam que a superfície dos eletrólitos se apresenta com morfologias semelhantes, havendo regiões de aspecto aparentemente homogêneo. As superfícies dos filmes com concentrações de sal de $[O]/[Li]= 20, 15, 6$ e 5 , demonstram a presença de incrustações de coloração clara e nos filmes com concentração de sal de $[O]/[Li]= 50, 30, 20, 15$ e 5 , várias estrias, todos distribuídos de maneira irregular. A amostra com $[O]/[Li]=10$ apresenta-se fragmentada, o que provavelmente é devido ao manuseio da mesma, durante a preparação para análise.



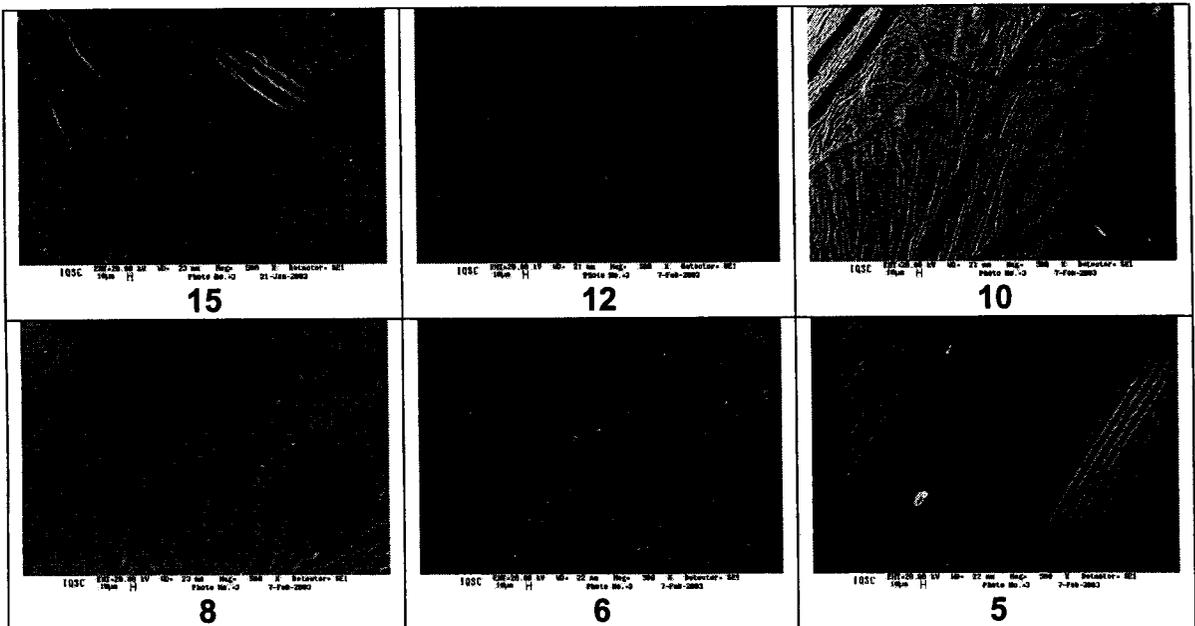
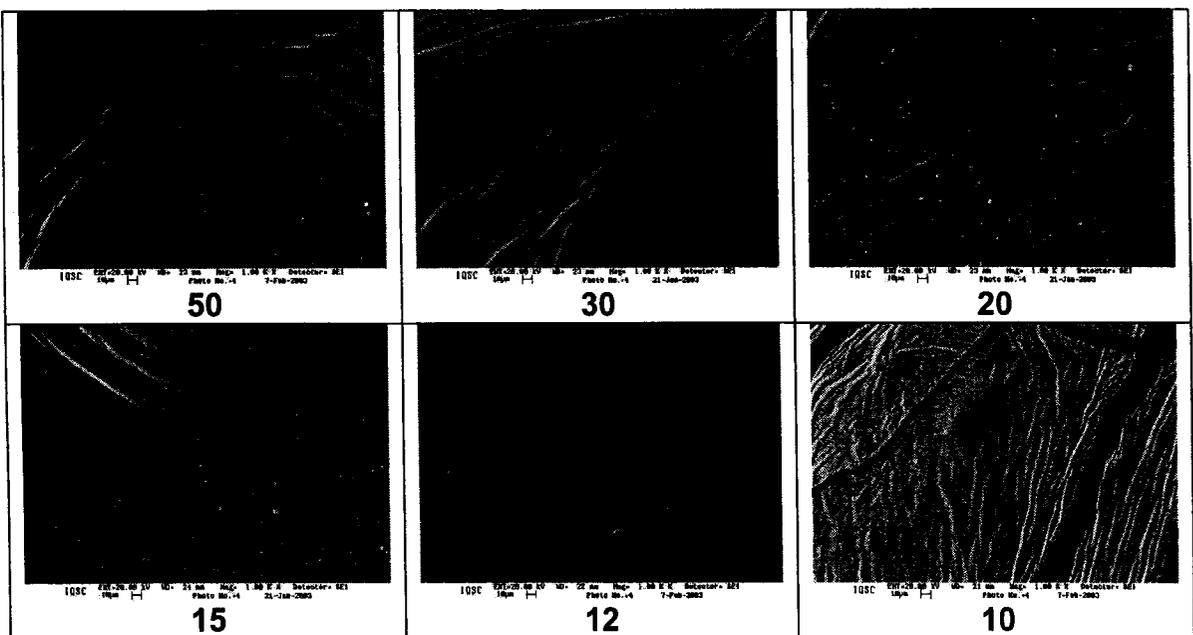


Figura 4.19 – Micrografias (MEV) das superfícies dos eletrólitos de HPC, aumento de 500x. Os números em baixo das micrografias indicam a concentração do sal adicionado.

Aumentos acima de 1000x e 3000x, revelam maiores detalhes das superfícies das amostras (Figura 4.20). As estrias observadas nas micrografias nos filmes da Figura 4.19 agora aparecem na forma de ondulações e, provavelmente, são resultados da grande flexibilidade das amostras, indicando certa plasticidade dos eletrólitos.



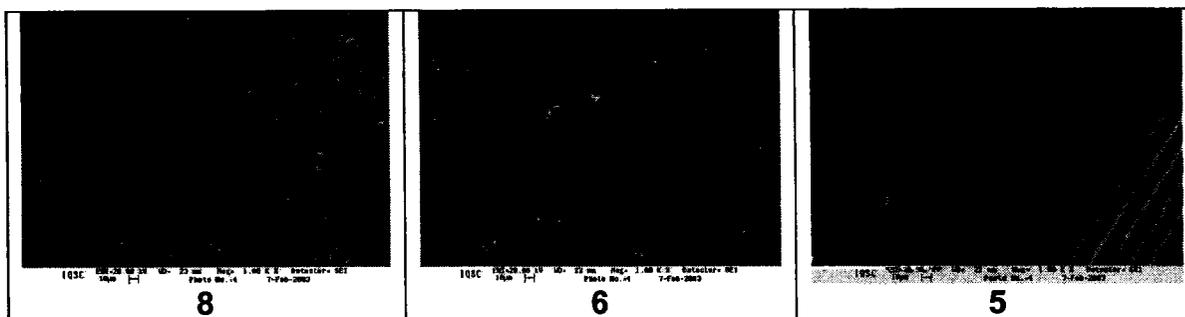
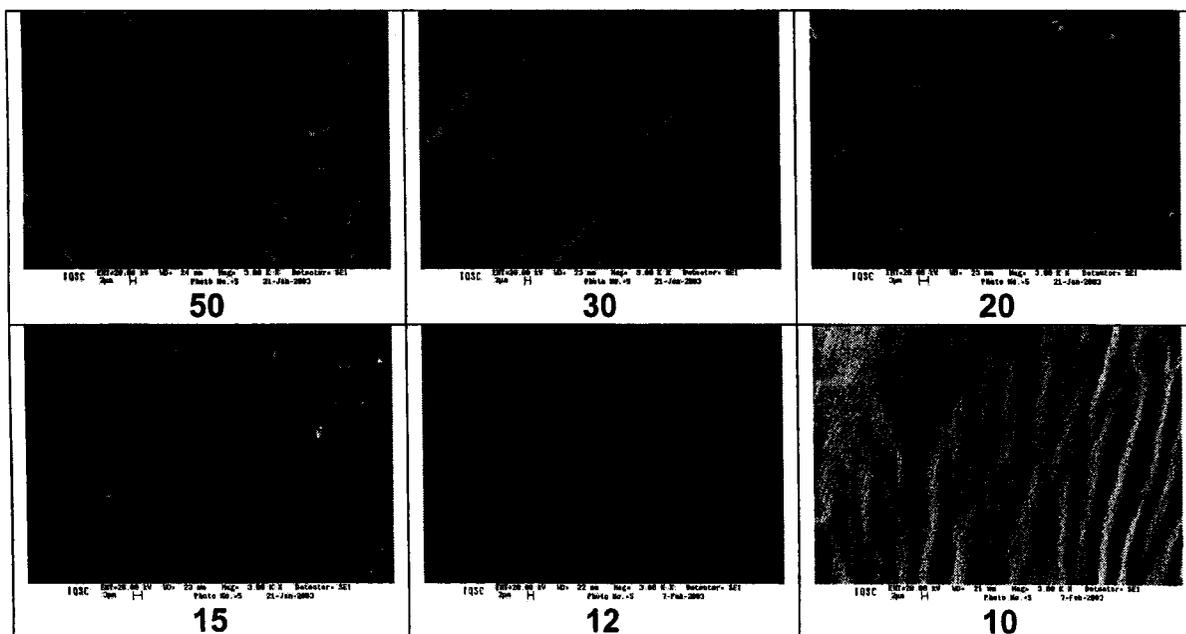


Figura 4.20 – Micrografias (MEV) das superfícies dos eletrólitos, aumento de 1000x. Os números em baixo das micrografias indicam a concentração do sal adicionado.

Por outro lado, as incrustações, agora melhor visíveis na Figura 4.21, (aumento de 3000x) e uma aparente presença de poros observados em algumas amostras contendo sal de lítio na concentração de $[O]/[Li]= 8, 6$ e 5 , provavelmente são devidas à presença de dois domínios diferentes. A hipótese seria que um dos domínios estaria relacionado à presença de regiões de cadeias entrecruzadas e outro de cadeias sem entrecruzamento, uma vez que o entrecruzamento da HPC foi parcial. Por outro lado, estas incrustações podem ser simplesmente cristais de sal não dissolvido ou mesmo impurezas introduzidas durante a obtenção dos filmes. Também, a amostra com concentração de $[O]/[Li]=12$ apresenta aparentemente pequenos buracos que podem ser devido à rápida saída de solvente durante a formação do filme.



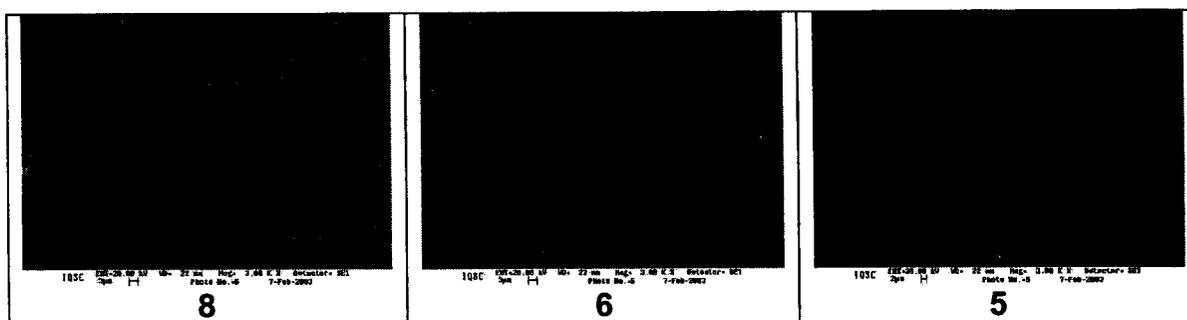


Figura 4.21 – Micrografia (MEV) das superfícies dos eletrólitos, aumento de 3000x.

Contudo, todas as amostras, com exceção da amostra com concentração de sal de $[O]/[Li]=10$, apresentaram-se bastante homogêneas e com aparência de filmes de boa plasticidade.

Referências Bibliográficas

- 1 MACHADO, G. O.; YONASHIRO, M.; PAWLICKA, A. Oxidation reaction of hydroxypropyl cellulose with PDC. In: International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, 6., 2001. **anais**. Recife, PE, ICFPAM, p.68.
- 2 REES, C. W.; STORR, R. C. 1-Chlorobenzotriazole: a New oxidant. **Chemical Communications**, v.21, p.1305-1306, 1968.
- 3 REGIANI, Anelise Maria. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Polissacarídeos: Síntese e Caracterização**. São Carlos, 2000. 161p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 4 MONTEIRO Jr, O. A. C.; AIROLD, C. Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. **Biological Macromolecules**, v.26, p.119-128, 1999.
- 5 TIRKISTANI, F. A. A. Thermal analysis of some chitosan schiff bases. **Polymer Degradation and Stability**, v.60, p.67-70, 1998.
- 6 NOBLE, L.; GRAY, A. I.; SADIQ, L.; UCHEGBU, I. F. A non-covalently cross-linked chitosan based hydrogel. **International journal of pharmaceutics**, v.192, p.173-182, 1999.
- 7 GOY, Rejane Celi. **Materiais poliméricos para descontaminação de meios aquosos: estudo de obtenção de quitosana entrecruzada e de sua capacidade de adsorver íons Cr²⁺**. São Carlos, 2002. 104p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 8 GÓMEZ-CARRACEDO, A.; ALVAREZ-LORENZO, C.; GÓMEZ-AMOZA, J. L.; CONCHEIRO, A. Chemical structure and glass transition temperature of non-ionic cellulose ethers DSC, TMDSC: oscillatory rheometry study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.73, p.587-596, 2003.
- 9 ARMAND, M. Current state of PEO-based electrolyte. In: polymer electrolytes **Reviews**. London, Elsevier Applied Science, 1987. p.1-22.
- 10 CHUNG, S. H.; HEITJANS, P.; WINTER, R.; BZAUCHA, W.; FLORJANCZYK, Z.; ONODA, Y. Enhancement of ionic conductivity by the addition of plasticizers in cationic monoconducting polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v.112, p.153-159, 1998.

- 11 GUIMARÃES, Karine Valadares. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de amido plastificado com etileno glicol, carbonato de propileno e mistura de glicol com poli(etileno glicol)**. São Carlos, 2003. 101p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 12 DRAGUNSKI, Douglas Cardoso. **Preparação de Eletrólitos Sólidos a partir de amido**. São Carlos, 2003. 163p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 13 GONÇALVES, Joffer Piton. **Influência do sal de lítio sobre a condutividade iônica dos eletrólitos sólidos poliméricos obtidos de amilopectina plastificada com glicerol**. 2003. 40p. Monografia (Iniciação científica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 14 FERREIRA, Hoel Cristian Alves. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de HEC plastificada com glicerol**. São Carlos, 2002. 88p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 15 CARVALHO, L. M.; GUÉGAN, P.; CHERADAME, H.; GOMES, A. S. Variation of the mesh size of PEO-based networks filled with TFSILi: from an Arrhenius to WLF type conductivity behavior. **European polymer journal**, v.36, p.401-409, 2000.
- 16 CHANDRASEKHAR, V. Polymer Solid Electrolytes: synthesis and structure. **Advances in Polymer Science**, v.135, A95, p.139-205, 1972.
- 17 Mc CALLUM, J. R.; VINCENT, A. C. **Polymer electrolyte reviews**. New York, Elsevier, 1987. 350p.
- 18 DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Preparação and characterization of starch grafted with toluene poly(propylene oxide) diisocyanate. **Materials Research**, v.4, n.2, p.77-81, 2001.
- 19 REGIANI, A. M.; PAWLICKA, A; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A.; LENEST, J. F. Hidroxi etilcelulose enxertada com poliéteres. **Polímeros: ciência e Tecnologia**, v.9, n.4, p.327-339, 1999.
- 20 OSMAN , Z.; IBRAHIN, Z. A., AROF, A. K. Conductivity enhancement due to ion dissociation in plasticized chitosan based polymer electrolytes. **Carbohydrate Polymers**, n.44, p.167-173, 2001.
- 21 RODRIGUES, Denise. **Influência da umidade nas medidas de condutividade iônica de eletrólitos sólidos poliméricos obtidos de amido plastificado**. 2003, 101p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo

- 22 MACHADO, Gilmara de Oliveira. Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada. São Carlos, 2000. 101p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.**

4.2 - Eletrólitos sólidos a base de HEC plastificada

4.2.1 Medidas de condutividade (σ) e Temperatura de transição vítrea (T_g)

A hidroxietilcelulose é uma macromolécula que possui em sua estrutura grupos polares (OH, C-O-C) que podem atuar como doadores de elétrons e interagir com sais inorgânicos⁽¹⁾. É um polímero semicristalino, muito mais amorfo que a celulose de partida; porém possui temperatura de transição vítrea (T_g) acima da temperatura ambiente, o que a desqualifica para ser aplicada sozinha como matriz em eletrólitos sólidos poliméricos.

O alto valor de T_g da HEC é explicado pela presença de ligações de hidrogênio intermoleculares que envolve longas cadeias, as quais dificultam o movimento rotacional dos átomos em torno das ligações simples e faz com que a temperatura de transição vítrea desse polissacarídeo tenha valores acima de 100°C^(2,3). Contudo, esse parâmetro pode ser modificado com adição de plastificante, por exemplo glicerol, como pode ser verificado na Figura 4.22, em que a adição de 48% de glicerol afetou visivelmente a temperatura desta transição. Os valores de T_g diminuíram radicalmente chegando aproximadamente a -60°C.

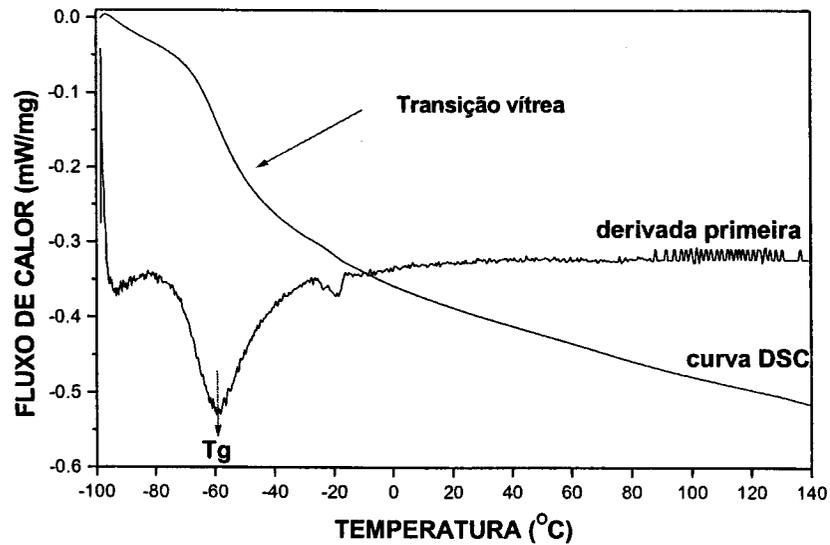


Figura 4.22 – Curva de DSC da amostra de HEC plastificada com 48% de glicerol; o valor do pico da derivada primeira foi utilizado na determinação da Tg.

Para verificar a possibilidade de utilizar a HEC plastificada com glicerol na confecção de eletrólitos sólidos, inicialmente foi realizado estudo comparativo entre duas amostras, na forma de filmes, com ambas contendo o mesmo teor de perclorato de lítio, sendo de $[O]/[Li]=8$; porém em uma das amostras foi adicionado 48% de glicerol. Ambos os filmes foram submetidos à medidas de condutividade, em diferentes temperaturas, e o resultado dessas análises está na Figura 4.23.

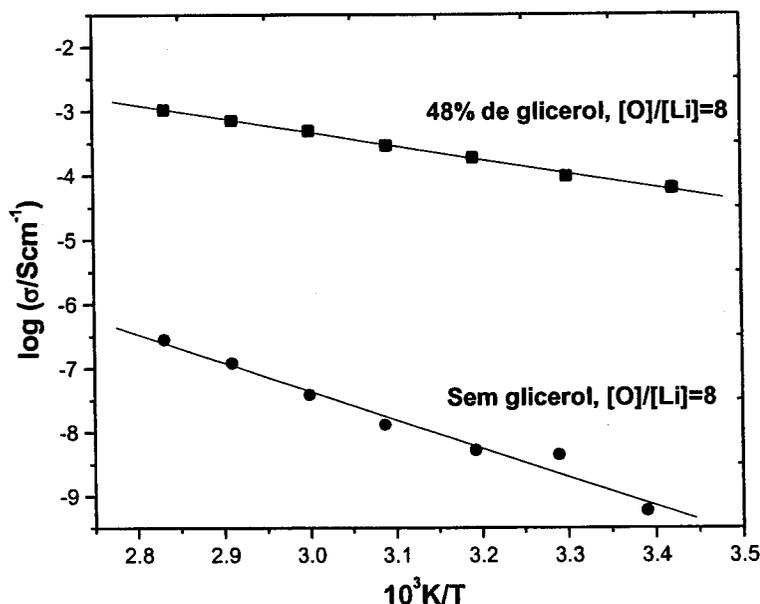


Figura 4.23 – Condutividade iônica em função da temperatura para amostras de HEC pura com sal de lítio e plastificada com glicerol.

A Figura 4.23 mostra que a adição de 48% de plastificante proporcionou, à temperatura ambiente, aumento nos valores da condutividade de $5,9 \times 10^{-10}$ S/cm (amostra sem plastificante) para $6,23 \times 10^{-5}$ S/cm (amostra com plastificante), equivalendo a uma diferença nos valores de 5 ordens de magnitude.

Desta forma, a utilização de plastificante efetivamente transforma a HEC em uma matriz para o transporte iônico como já foi demonstrado por Ferreira⁽⁴⁾. Analisado do ponto de vista molecular, o aumento da condutividade iônica provavelmente é devido ao fato dos grupos OH do glicerol ($H_2COHCHOH_2COH$) interagirem por pontes de hidrogênio com as hidroxilas das cadeias do polímero, reduzindo assim as forças de interação intermoleculares, o que é evidenciado pela diminuição da Tg do material. O aumento da mobilidade das cadeias poliméricas aumenta, também, a solvatação do sal, auxiliada pelo glicerol, fato que favorece a dissociação iônica⁽⁵⁾.

Como a presença de plastificante nas amostras de HEC com $LiClO_4$ muda drasticamente os valores de condutividade iônica, foram feitas medidas de condutividade para eletrólitos com diferentes teores de glicerol.

Os resultados desses ensaios estão apresentados na Figura 4.24, a qual revela que a condutividade varia com o conteúdo de plastificante e essa alteração possivelmente está relacionada com a variação nos valores de transição vítrea.

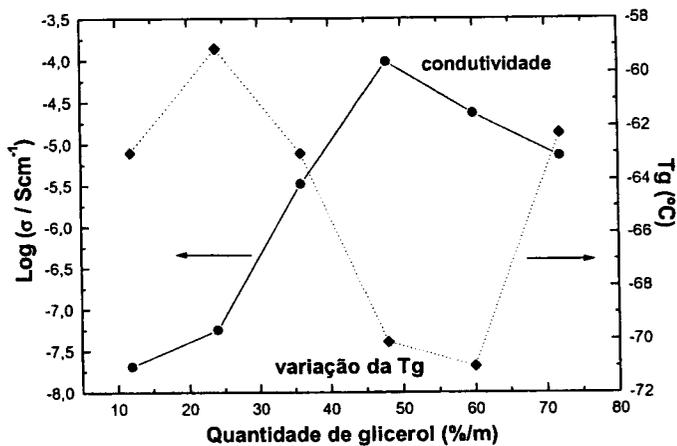


Figura 4.24 - Mudanças na T_g e na condutividade com a variação da concentração de glicerol à temperatura de 30°C.

Nesta figura observa-se que, inicialmente, há um pequeno aumento e depois uma tendência de diminuição do valor da T_g com o aumento do teor de plastificante, até uma concentração limite de 60% de glicerol, após o qual, a T_g das amostras novamente começa a aumentar. Por outro lado, os valores de condutividade crescem com o aumento da quantidade de plastificante até o valor máximo registrado na concentração de 48% de plastificante, após o qual também começam a diminuir. Esta diminuição da condutividade, para maiores concentrações de glicerol, provavelmente é devido a um excesso de plastificante, o que favorece maior interação glicerol-glicerol do que HEC-glicerol, desestruturando o eletrólito e dificultando o transporte iônico.

Para teores de glicerol de até 48%, o aumento da condutividade com o aumento da concentração de plastificante pode ser explicado pelo enfraquecimento da interação polímero-íon (esse tipo de interação enrijece a cadeia de HEC) e polímero-polímero (diminuição da temperatura de transição vítrea). A baixa viscosidade do glicerol (979cP a 25°C) e sua alta

constante dielétrica, em torno de 42,5 (o plastificante estaria atuando como um solvente para os íons), efetivamente diminui a barreira do potencial do transporte iônico e favorece a dissociação dos pares iônicos em ânions e cátions, o que resulta em valores mais altos de condutividade⁽⁶⁻⁸⁾, devido ao aumento de transportadores de carga.

Na busca de condições que levem à obtenção de eletrólitos com maiores valores de condutividade, fixou-se então o teor de plastificante em 48% e foram preparadas novas amostras com diferentes concentrações de perclorato de lítio. A Figura 4.25 mostra os efeitos dessa variável nos valores de condutividade.

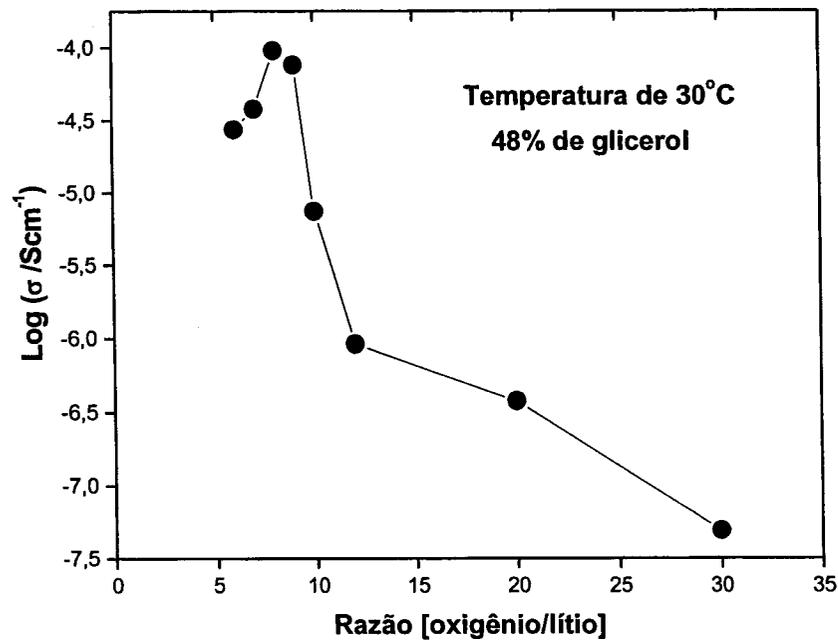


Figure 4.25 - Log (condutividade) versus diferentes razões de [O]/[Li] para HEC plastificada com 48% de glicerol.

Na Figura 4.25 observa-se um máximo na curva do $\log(\sigma)$ causada pela variação da concentração de perclorato de lítio. Inicialmente, um aumento da quantidade de sal provoca aumento nos valores da condutividade, de aproximadamente 10^{-8} S/cm ([O]/[Li]=30) para 10^{-5} S/cm, alcançando um máximo na razão [O]/[Li]=8 {no cálculo do valor da [O] levou-se em conta todos os oxigênios presentes na amostra (oxigênios do polímero e do glicerol)}. Porém, a uma concentração limite, abaixo da razão

[O]/[Li]=8, os valores de condutividade diminuem devido, provavelmente, ao aparecimento de pares iônicos e agregados. A movimentação dos pares iônicos e agregados, que são resultantes da presença de sal não dissociado, pode levar à difusão de massa mas não à difusão de cargas⁽⁹⁾, favorecendo diminuição na mobilidade das cargas, o que dificulta a condução iônica^(10, 11).

Neste ponto deve-se ressaltar que a presença de água nas amostras também pode influir nos resultados da condutividade iônica e no valor da Tg. Embora muitos cuidados tenham sido tomados para eliminação da umidade do meio, parte dessas moléculas pode se incorporar à camada de hidratação do LiClO₄, que é um sal higroscópico. Portanto, além dessa água ser de difícil eliminação, provavelmente sua presença também exerça efeito plastificante^(12,13) nas amostras, provocando alteração no valor da Tg principalmente para elevadas quantidades de sal, isto é, razões [O]/[Li] baixas, como evidenciado na Figura 4.26.

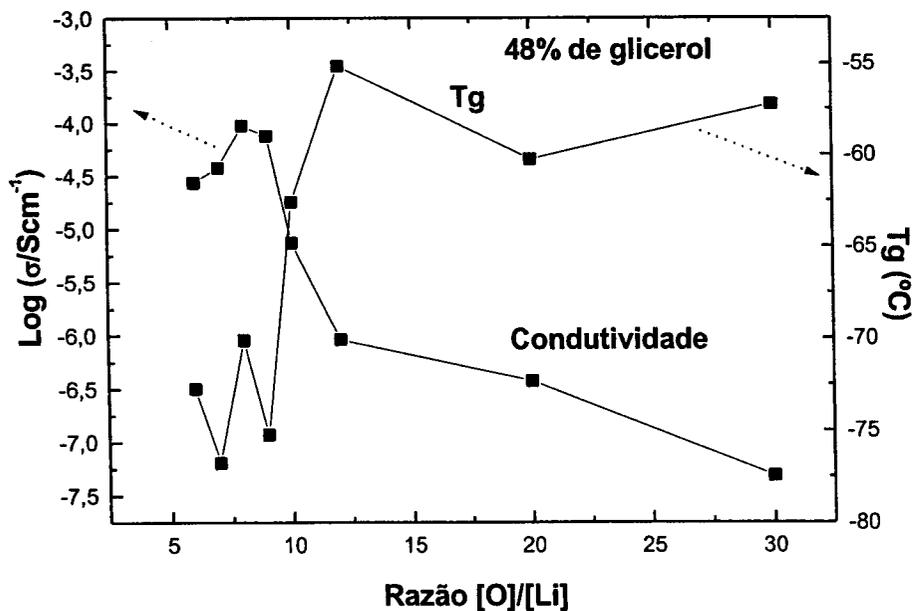


Figure 4.26 - Mudanças na Tg e na condutividade com a variação da concentração de sal.

Na Figura 4.26 observa-se que a variação nos valores de Tg é de ~3°C em torno de -57°C, no intervalo de concentrações entre 12<[O]/[Li]<30. Para maiores quantidades de perclorato de lítio, [O]/[Li]<12, nota-se brusca

diminuição nos valores de T_g para aproximadamente -75°C ($[\text{O}]/[\text{Li}]=9$). Maiores quantidades de sal provocam oscilação de $\pm 5^\circ\text{C}$ em torno desse valor, o que sugere a influência da umidade nos valores de T_g , como comentado anteriormente.

Após a análise da variação da condutividade em função do teor de plastificante e LiClO_4 , os resultados mostraram que o eletrólito com 48% de glicerol e $[\text{O}]/[\text{Li}]=8$ apresentou os melhores valores de condutividade à temperatura ambiente. Em seguida, foram feitas medidas à diferentes temperaturas com o objetivo de observar de que forma o aquecimento das amostras afeta os valores de condutividade iônica. Os resultados obtidos estão expressos na Figura 4.27.

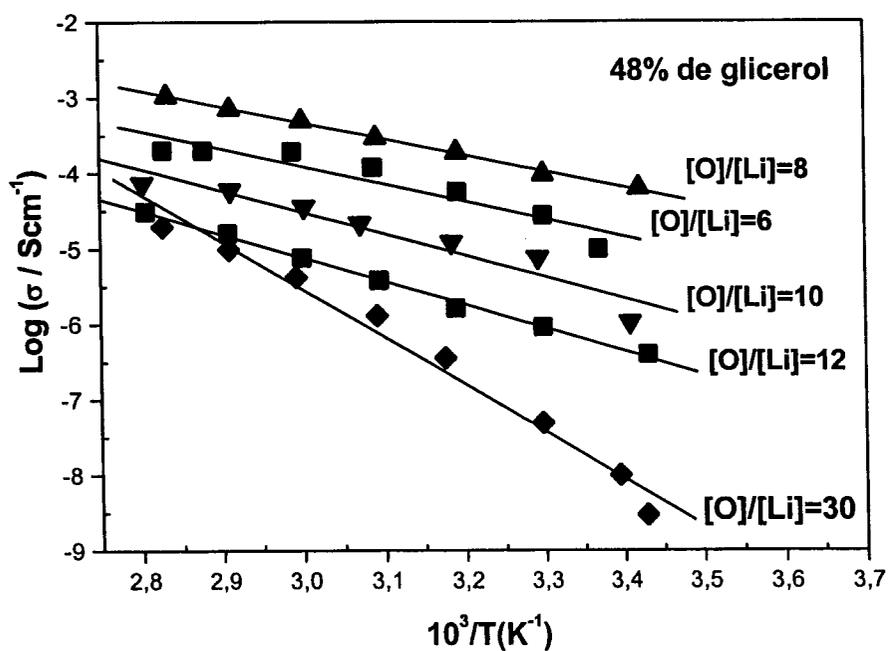


Figura 4.27 - Variação da condutividade em função da temperatura para as amostras de HEC plastificada com glicerol e contendo diferentes quantidades de sal de lítio.

Devido à semelhança de comportamento e para melhor visualização foram selecionados alguns eletrólitos com diferentes teores de perclorato de lítio, mas todos contendo 48% de plastificante. Verificou-se que ocorre aumento linear da condutividade com o aumento da temperatura, resultando em uma curva cuja dependência em relação à temperatura é do tipo Arrhenius^(1,6,7). Tomando como exemplo a amostra com $[\text{O}]/[\text{Li}]=8$, que

apresentou o melhor valor de σ à temperatura ambiente, observa-se um aumento de aproximadamente 2 ordens de magnitude nos valores de condutividade com o aquecimento, de 10^{-5} S/cm à temperatura ambiente para 10^{-3} S/cm à 80°C .

A interpretação do modelo de Arrhenius indica que os íons responsáveis pela condução estão inseridos em uma matriz imóvel, ou seja, o íon salta de um sítio de solvatação (átomos de oxigênio) a outro quando potencial alternado é aplicado. Desta forma, o transporte iônico não tem auxílio dos movimentos das cadeias poliméricas. A reta no gráfico de condutividade versus temperatura é devido a esse fenômeno, pois quando há auxílio das cadeias, o gráfico da condutividade não é linear. Assim, a observação da curva do log da condutividade em função do inverso da temperatura permite avaliar a forma com que as espécies migram na matriz polimérica⁽⁵⁾.

A Figura 4.28 expressa a relativa contribuição de cada termo da equação de Arrhenius nas propriedades desses eletrólitos.

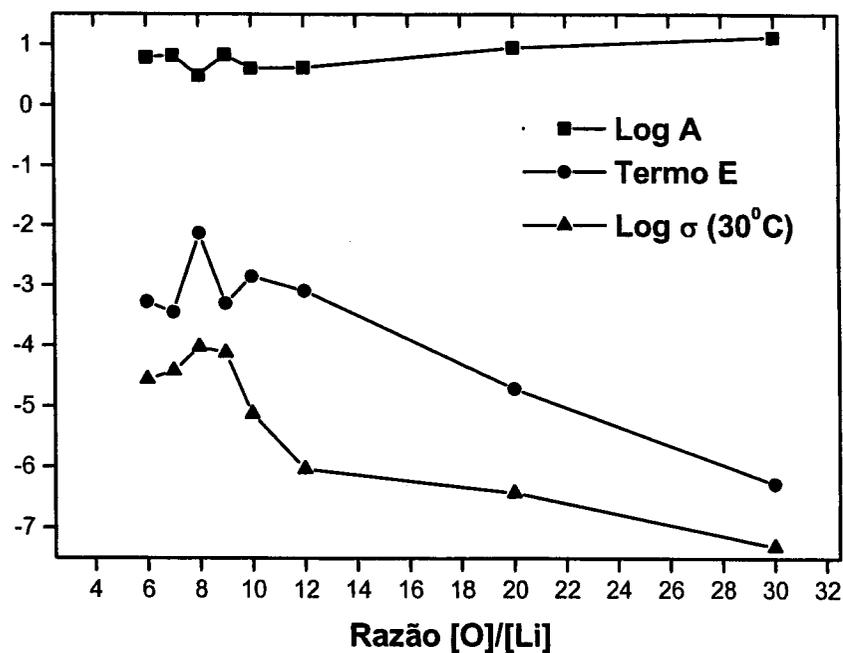


Figura 4.28 – Termos da equação de Arrhenius em função da razão [O]/[Li] para filmes com 48% de glicerol.

Como anteriormente exposto, na faixa de concentração de sal estudada, todas as composições seguem uma relação que pode ser ajustada pela curva de Arrhenius, representada pela seguinte equação a qual já foi apresentada no capítulo referente aos eletrólitos de hidroxipropilcelulose entrecruzada⁽¹⁴⁾:

$$\text{Log } \sigma = \text{log A} + (-E_a/2,303RT)$$

Onde:

A é uma constante que é independente da temperatura e proporcional ao número de portadores de carga;

E_a é a energia de ativação relacionada com a barreira do potencial do transporte iônico;

R a constante dos gases e

T a temperatura.

A relativa contribuição de cada um destes termos pode ser deduzida da Figura 4.28 que representa a variação desses termos em função da concentração do sal.

Na Figura 4.28 inicialmente observa-se que a curva do logA segue um comportamento que é simétrico ao da curva do termo $E = -E_a/2,303RT$ (coeficiente angular da reta). Assim os efeitos do termo E, que está relacionado à energia de ativação do processo e logA que é proporcional ao número de portadores de carga, quase compensam um ao outro. Como resultado, a condutividade tem variação gradual sendo que em baixas concentrações de perclorato, a σ é mais influenciada pelo número de portadores de carga, o que significa maior influência do termo logA do que pelo termo E. Entretanto, em concentrações mais altas de sal, ou seja, para maiores valores de condutividade, esta última é mais influenciada pelo termo E, assim, a quantidade de portadores de carga aumenta com o aumento do teor de perclorato de lítio. Porém, simultaneamente, há a formação de agregados e pares iônicos que colaboram para aumento da energia de ativação do processo de transporte, o que é evidenciado pelo aumento nos valores da curva do Termo E. Ocorre também diminuição dos portadores de

cargas livres, visualizado pela diminuição nos valores da curva do log A, responsáveis pela condução iônica^(14,15,17).

Em síntese, avaliando os resultados obtidos, pode-se concluir que a melhor concentração de sal nos eletrólitos com 48% de glicerol é $[O]/[Li]=8$. Nesta composição foi obtido o valor máximo de condutividade, à temperatura ambiente, da ordem de 10^{-5}Scm^{-1} . Mas para que um eletrólito sólido polimérico seja aplicado em janelas electrocrômicas é necessário, que tenha além de boa condutividade iônica, também, boa transparência na região do visível do espectro eletromagnético. Portanto estas amostras foram submetidas as análises espectroscópicas cujos resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

4.2.2- Espectroscopia na região do UV/Vis e IR próximo

A Figura 4.29 apresenta os resultados, obtidos com a técnica de espectroscopia de UV/VIS e infravermelho próximo, dos eletrólitos sólidos poliméricos à base de HEC plastificada com glicerol.

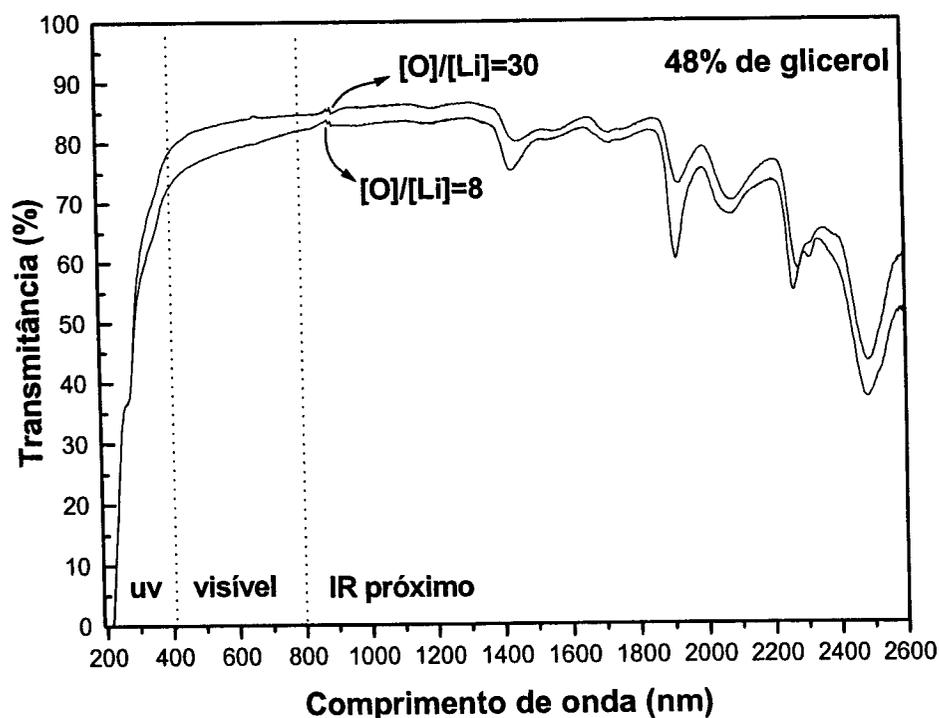


Figure 4.29 - Espectro do UV/Vis dos eletrólitos sólidos poliméricos a base de HEC plastificada com 48% de glicerol e contendo dois teores diferentes de LiClO_4 .

Como os espectros das diferentes amostras, para um teor de glicerol de 48%, se mostraram bastante similares, foram selecionadas duas curvas, uma da amostra que apresentou maior condutividade ($[O]/[Li]=8$) e outra da amostra com menor condutividade ($[O]/[Li]=30$). A análise destes resultados revela que os eletrólitos apresentam transmitância de aproximadamente 85% na região visível do espectro eletromagnético e indica que estes filmes podem ser considerados transparentes.

Na região do ultravioleta a transmitância das amostras aumenta linearmente com o aumento do comprimento de onda, de zero a 200nm para 75-80% para 400nm. Na região do infravermelho próximo, os valores da transmitância são inicialmente iguais aos valores observados na região do visível e para comprimentos de onda maiores, começam a oscilar com tendência de decaimento. Resultados parecidos foram observados por Dragunski ⁽¹⁵⁾ e por Guimarães⁽¹⁷⁾, no caso de amostras de amido plastificado com glicerol.

4.2.3 – Difractogramas de raios-X dos eletrólitos a base de HEC

Com intuito de aprofundamento na caracterização destes novos eletrólitos sólidos poliméricos foi feito um estudo qualitativo da cristalinidade destas amostras através da técnica de raios-X, que permite observar a presença ou ausência de arranjos cristalinos.

No caso da celulose, polímero altamente cristalino, os difratogramas de raios-X são bastante característicos, apresentando picos largos, mas bastante acentuados. Porém, quando a celulose passa por uma reação de derivatização, como no caso de obtenção da HEC, há desarranjo das regiões cristalinas presentes na estrutura. Assim, geralmente, os derivados de celulose são predominantemente amorfos, pois quando há introdução de substituintes na cadeia polimérica da celulose, diminui a probabilidade de organização de uma cadeia em relação à outra e, conseqüentemente, diminuem os domínios organizados denominados regiões cristalinas.

Seguindo essa idéia, o processo de plastificação deve provocar ainda mais o desarranjo destas regiões e aumentar a predominância do estado amorfo das amostras. Portanto, para verificar as possíveis mudanças

estruturais das amostras de HEC plastificada com glicerol e contendo sal de lítio, em diferentes concentrações, foram feitas as medidas de raios-X apresentadas na Figura 4.30.

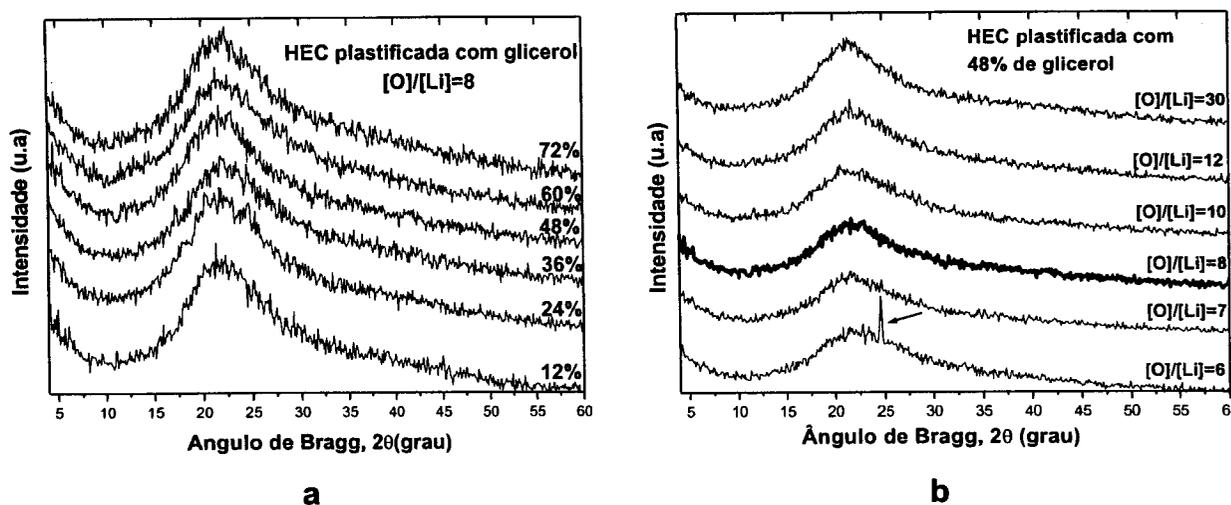


Figura 4.30 – Difractogramas de raios-X de HEC plastificada com diferentes quantidades de glicerol e contendo sal de lítio na concentração de $[O]/[Li]=8$ (a), e com 48% de glicerol e com diferentes quantidades de sal (b).

Como pode ser observado nos dois gráficos da Figura 4.30, apenas um único pico de difração, ao redor do ângulo de Bragg de 10° ($2\theta=20^\circ$), está presente nos difratogramas de quase todas as amostras. A presença deste pico, na forma de banda larga, indica baixa cristalinidade e caracteriza o filme como altamente amorfo.

A exceção é o eletrólito com 48% de glicerol e concentração de sal de $[O]/[Li]=6$ que apresentou, além da banda larga, também, um pico cristalográfico fino, no ângulo de 2θ ao redor de 25 graus. Este pico pode ser atribuído ao sal de lítio recristalizado, o que estaria comprovando a presença de perclorato de lítio não dissociado. Picos cristalográficos referentes a cristais de $LiClO_4$ ocorrem nas posições 2θ de 21° , 25° , 30° , 33° e 35° . O pico de maior intensidade é o centrado no ângulo 2θ de 25 graus, exatamente o mesmo observado no difratograma da Figura 4.30b. Os demais picos, de menor intensidade, provavelmente se encontram camuflados pelo pico largo relativo a HEC. Picos referentes a cristais de perclorato de lítio também foram observados nos eletrólitos à base de amido,

nas amostras com alta concentração deste sal^(15,17). Além disso, a presença de sal não dissociado também foi investigada nas micrografias obtidas por MEV e nas curvas de DSC, que serão expostos nos próximos itens.

Na Figura 4.30a também se observa alargamento da banda, centrada em torno do ângulo $2\theta=20^\circ\text{C}$, com aumento do teor de plastificante. Isso pode ser provocado pelas moléculas do plastificante (glicerol) que se alojam entre as cadeias de hidroxietilcelulose, dificultando o empacotamento e, portanto, reduzindo a porcentagem das regiões cristalinas. O mesmo efeito é verificado com o aumento do teor de perclorato de lítio, Figura 4.30b, que como substância hidrofílica provavelmente promove aumento do teor de umidade nas amostras. Assim, quanto maior a quantidade de sal maior será o nível de absorção de água. As moléculas de água também interagem com as cadeias de HEC através de pontes de hidrogênio que se estabelecem com os grupos hidroxilas do polímero, atuando como plastificante, o que leva à redução da cristalinidade do filme.

Além da cristalinidade, a estabilidade térmica é outro fator de grande importância na caracterização dos eletrólitos. Uma vez que a principal finalidade das janelas eletrocromicas é desempenhar sua função em ambientes externos, como em superfícies transparentes de edifício ou mesmo em tetos solares de automóveis, sob exposição e contato direto com os raios solares e sujeitos às intempéries climáticas e suas alterações bruscas e espontâneas, sendo de fundamental importância a procura por eletrólitos estáveis, quando sujeitos a essas variações⁽¹⁶⁾. Analisado sobre este ponto de vista, em países de clima tropical como o Brasil, as temperaturas normalmente atingem valores bastante intensos a maior parte do ano, mas podem ser muito baixas, principalmente na região sul do país. Assim, o sucesso do funcionamento do dispositivo também depende bastante da estabilidade do eletrólito frente a esses fatores externos.

Desta forma, com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos eletrólitos, foram feitas medidas utilizando-se análise termogravimétrica (TGA).

4.2.4 – Análise termogravimétrica (TGA)

Esta técnica, permite avaliar a estabilidade e a decomposição do material polimérico através de medida da perda de massa da amostra com o aumento da temperatura à uma razão constante de aquecimento, como mostrado na Figura 4.31.

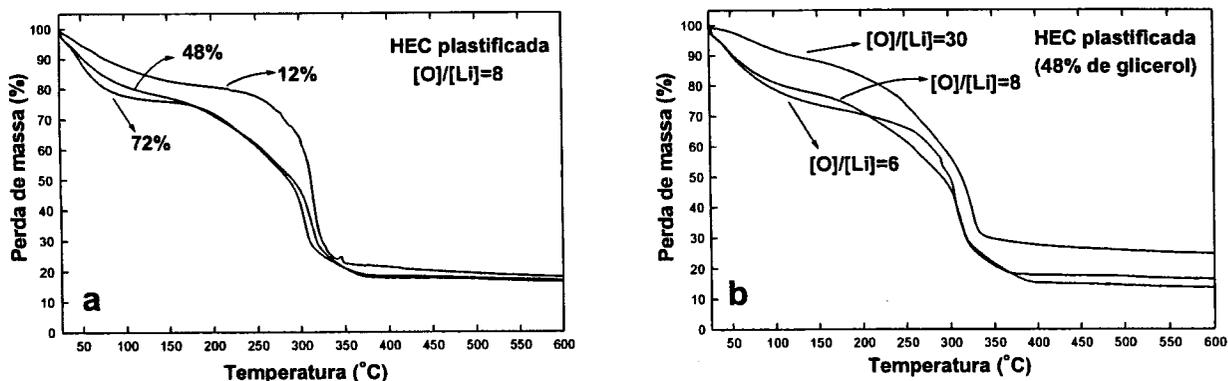


Figura 4.31 – Curvas de TGA de eletrólitos com diferentes teores de glicerol (a) e LiClO_4 (b).

Na Figura 4.31 estão expressas as curvas de TGA dos eletrólitos com diferentes teores de plastificante e mesma concentração de perclorato de lítio, $[\text{O}]/[\text{Li}]=8$ (Figura 4.31a) e com diferentes concentrações de sal e 48% de glicerol (Figura 4.31b). Os resultados obtidos neste ensaio mostram que quanto maior a quantidade de sal e de plastificante, maior a porcentagem de perda de massa na faixa que vai da temperatura ambiente à 130 °C. Esse fenômeno é acompanhado de pico endotérmico na curva da primeira corrida de DSC, apresentado na Figura 4.32 e está relacionado com a evaporação da umidade presente na amostra.

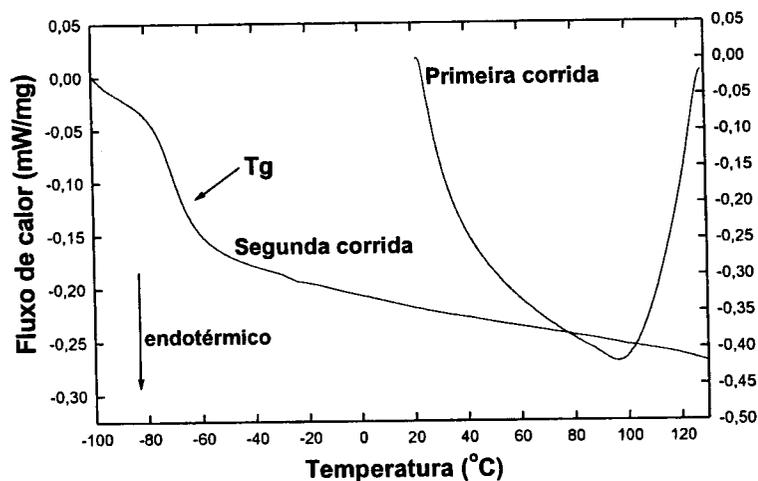


Figura 4.32 – Curvas de DSC de HEC plastificada com 48% de glicerol e contendo sal de lítio na concentração de $[O]/[Li]=8$ – primeira e segunda corridas.

Em temperaturas maiores, de 200 a 350°C, todas as amostras se degradam termicamente, devido à decomposição do polissacarídeo e glicerol, em uma única etapa. Em temperaturas acima de 500°C, todos os eletrólitos apresentam formação de resíduos provavelmente proveniente do sal perclorato de lítio.

Além destas informações, a técnica de TGA também possibilita quantificar a perda de massa durante o aquecimento, como mostrado na Figura 4.33. Desta forma é possível fazer correlação entre teor de umidade contida no filme, que pode ser avaliado pela perda de água residual até à temperatura de 130°C e a temperatura de transição vítrea das amostras com diferentes teores de plastificante e perclorato de lítio.

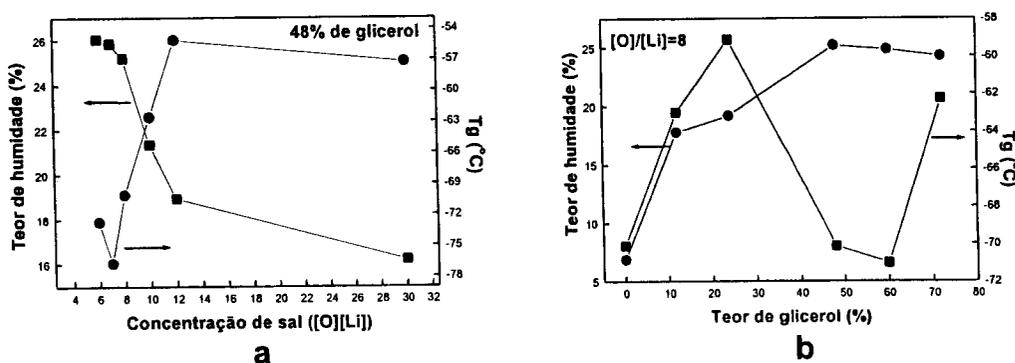


Figura 4.33 – Teor de umidade versus T_g em função da concentração de sal (a) e glicerol (b) para amostras de HEC plastificada com glicerol e contendo $LiClO_4$.

Na Figura 4.33 observa-se que o aumento da concentração de glicerol e LiClO_4 nas amostras leva à maior quantidade de água absorvida, havendo tendência de diminuição da T_g em filmes com maior teor de umidade. O glicerol, plastificante intencionalmente adicionado no polímero e água, plastificante naturalmente absorvido, são moléculas pequenas que se alojam entre as cadeias de HEC promovendo flexibilização da matriz polimérica, o que leva a um abaixamento da T_g . Este resultado concorda com o que foi previamente discutido durante as análises de cristalinidade das amostras.

4.2.5 - Medidas de σ , ϵ_i e E_r versus frequência dos eletrólitos de HEC.

Com o intuito de analisar a influência da água ou umidade sobre os valores de condutividade, foi feito um estudo da constante dielétrica, perda dielétrica e condutividade iônica em função da variação da frequência da tensão aplicada, para os filmes de HEC plastificada com glicerol e litiada, como mostrado a seguir. A Figura 4.34 visualiza o comportamento dessas 3 variáveis em eletrólitos com mesma concentração de sal ($[\text{O}]/[\text{Li}]=8$) e diferentes teores de plastificante. A Figura 4.34a, que mostra o comportamento de condutividade em função da concentração de plastificante, é a mesma que a Figura 4.24, apresentada novamente para melhor análise dos resultados de constante e perda dielétrica.

A Figura 4.34d mostra que a condutividade tem seus menores valores em baixas frequências. Isto pode ser atribuído, como já discutido para os eletrólitos de HPC entrecruzada, ao acúmulo de espécies carregadas (ions) na interface eletrodo-eletrólito. Esse acúmulo de cargas leva à perda da mobilidade iônica, o que contribui significativamente para diminuição da condutividade.

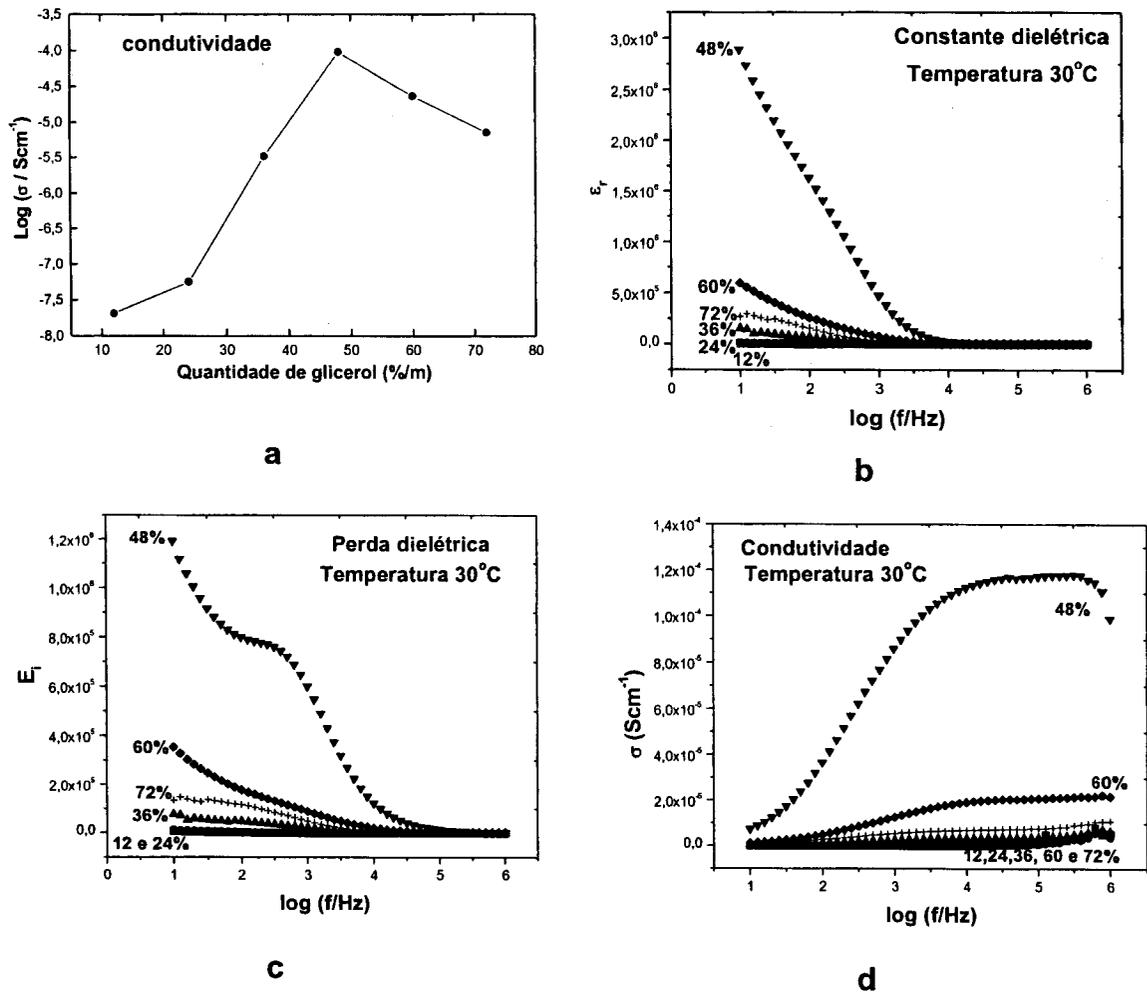


Figura 4.34 – Medidas de ϵ_r (b), E_i (c) e σ (d) versus frequência da tensão aplicada nos eletrólitos de HEC com diferentes teores de plastificante e σ em função da porcentagem de plastificante (a).

Na Figura 4.34b é possível verificar que o valor da constante dielétrica em baixas frequências ($f < 10^2$ Hz) para os filmes que apresentaram maiores condutividades (Figura 4.34a, d) é muito maior do que para os eletrólitos que apresentaram baixa condutividade. Esses dados sugerem quanto a constante dielétrica do meio é fundamental para verificação da habilidade de um polímero em dissolver sais.

Com aumento do conteúdo de plastificante (até o valor limite de 48%, Figura 4.34a) e para dada frequência fixa (Figura 4.34b) em torno de 10 a 100 Hz, o valor de constante dielétrica dos filmes aumenta, atingindo seu maior valor no eletrólito que apresentou melhor condutividade (48% de glicerol e $[O]/[Li]=8$). Isto mostra que a adição de glicerol aumentou o valor

da constante dielétrica da matriz polimérica, melhorando sua capacidade em dissolver sais. Desta forma, o número de íons móveis provavelmente também aumentou, o que provocou aumento nos valores de condutividade.

Alternativamente, a plastificação também pode aumentar a mobilidade das cargas pela redução da barreira de potencial do movimento iônico, como resultado da diminuição da interação cátion-ânion do perclorato de lítio. O efeito do plastificante na dissolução do sal tem sido observado em outros trabalhos^(15,17) de nosso grupo de pesquisa, no qual utilizou-se o amido plastificado com glicerol na preparação de eletrólitos.

Finalmente, na Figura 4.34c é observado um pico de relaxação no espectro da perda dielétrica em função da frequência para o eletrólito que apresentou melhor condutividade (48% de glicerol e [O]/[Li]=8). Isto sugere que a água residual contribuiu de maneira significativa na melhoria da condutividade iônica desse eletrólito.

Assim, de maneira geral, pode-se concluir que o sal é o agente responsável pela condutividade e o plastificante atua aumentando a constante dielétrica do meio. Este último efetivamente parece auxiliar na dissociação do sal em cátions e ânions colaborando para aumento da mobilidade dos mesmos, o que leva ao aumento da condutividade iônica dos filmes.

A análise dos eletrólitos com mesma concentração de plastificante (48%) e diferentes teores de perclorato de lítio ([O]/[Li]=6, 7, 8, 9, 10, 12, 20 e 30) revela comportamento semelhante ao comportamento observado na Figura 4.34. Em baixas frequências, os filmes que exibiram maior condutividade (Figura 4.35a) também apresentaram os maiores valores de constante dielétrica (Figura 4.35b). A constante dielétrica, em dada frequência, em torno de 10 a 100 Hz, atingiu seu valor máximo no eletrólito com 48% de glicerol e concentração de sal de [O]/[Li]=8 (Figura 4.35b).

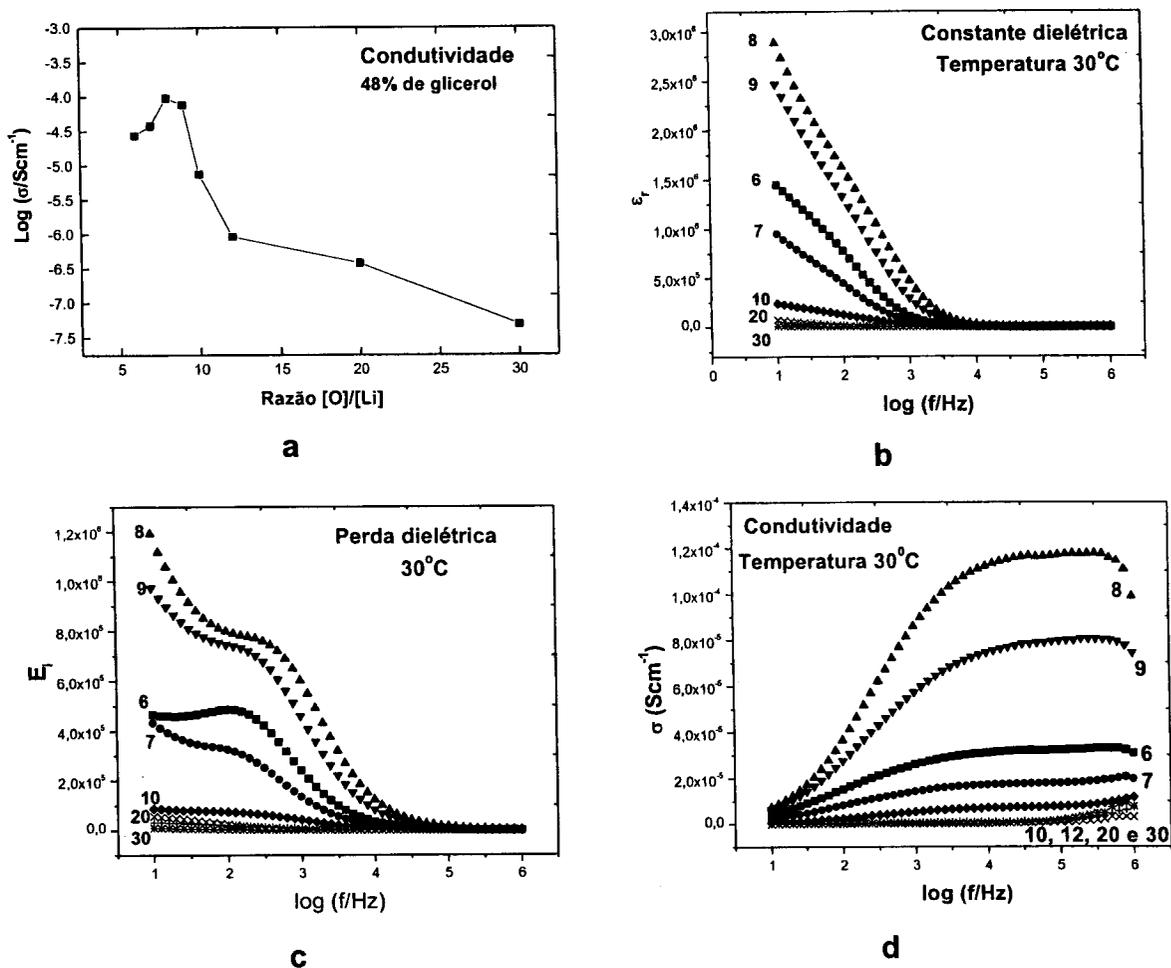


Figura 4.35 – Medidas de σ , ϵ_r e E_i versus frequência dos eletrólitos de HEC com diferentes teores de sal.

Picos de relaxação (Figura 4.35c) podem ser observados nos resultados obtidos para eletrólitos com concentrações de sal de [O]/[Li]= 6, 7, 8 e 9 (eletrólitos com maiores teores de perclorato de lítio e maior condutividade) no gráfico de perda dielétrica. Isto indica que pode haver contribuição da água na melhora dos valores de condutividade.

Além do fator umidade, geralmente se observa que a condutividade iônica aumenta com aumento da temperatura (Figura 4.36 a e d), uma vez que em temperaturas maiores os íons se encontram mais dissociados, possuindo uma maior energia cinética. Através da Figura 4.36b fica fácil observar que esta propriedade está relacionada à constante dielétrica do meio, a qual tem seu valor alterado com o aumento do aquecimento da amostra.

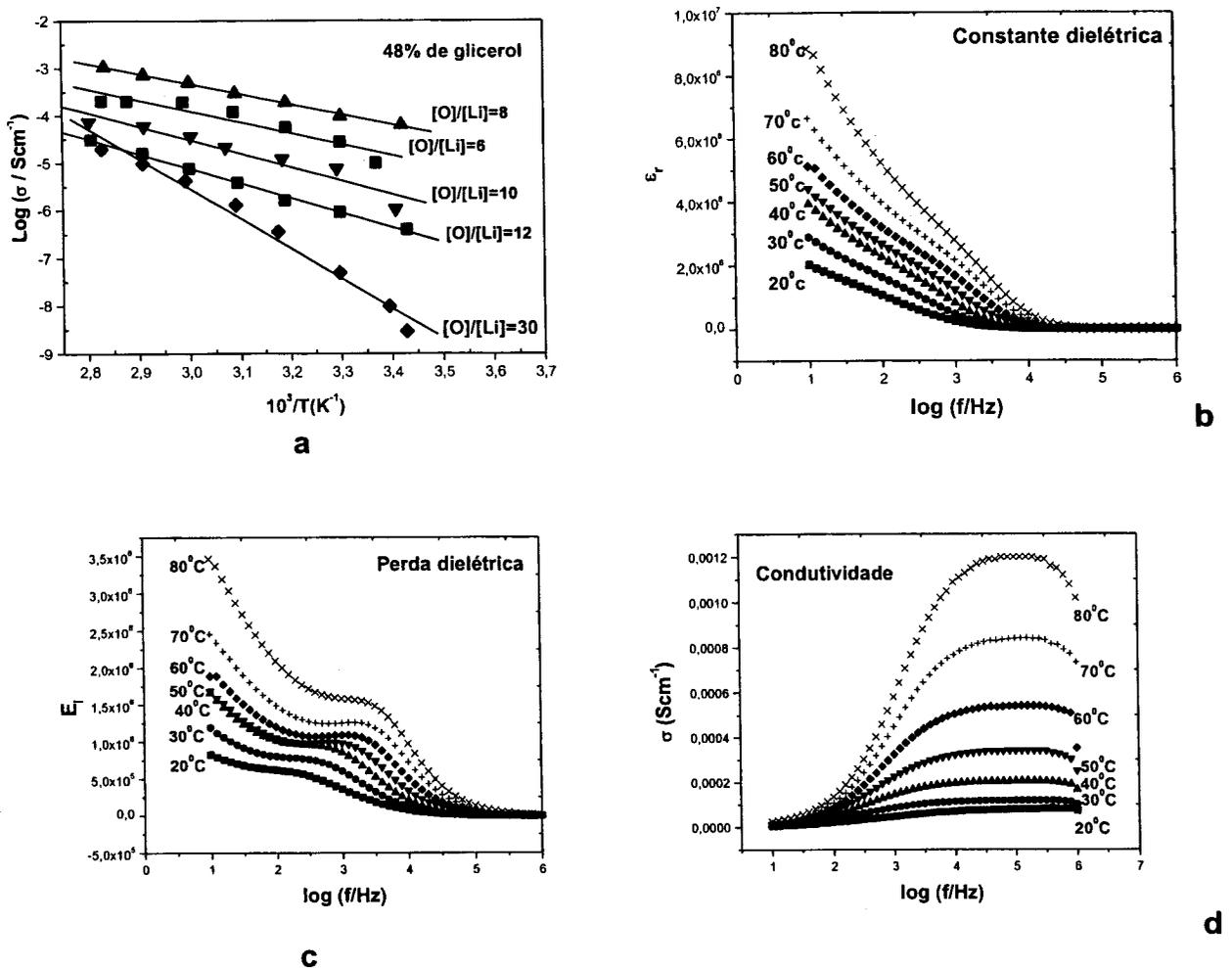


Figura 4.36 - Medidas de σ , ϵ_r e E_i versus freqüência dos eletrólitos de HEC com 48% de glicerol e $[\text{O}]/[\text{Li}]=8$ em diferentes temperaturas.

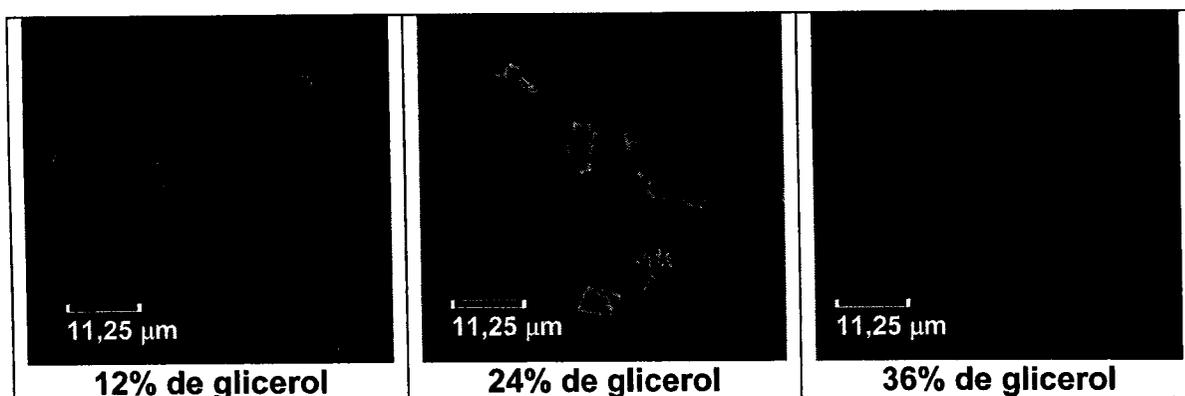
No gráfico da perda dielétrica (Figura 4.36c) há picos de relaxação em todas as temperaturas de medida. Ao realizar análises de DSC da amostra em questão, constatou-se que na faixa de temperatura nas quais foram realizadas as medidas de condutividade não há transição alguma envolvendo o polímero. Anteriormente, foi também verificado que os eletrólitos possuem baixos valores de transição vítrea (na faixa de -55 a -72°C) e são predominantemente amorfos (técnica de raios-X). Deve-se ressaltar que, como os eletrólitos são constituídos por componentes bastante higroscópios (perclorato de lítio, glicerol e HEC), esses picos de relaxação possivelmente estão relacionados à influência da água que, por sua ação plastificante, auxilia a condutividade iônica.

Em síntese, os resultados obtidos com as medidas de σ , ϵ_r e E_i em função da frequência corroboram com o que foi averiguado utilizando-se outras técnicas tais como análises térmicas e estruturais.

4.2.6 – Microscopia eletrônica de varredura - MEV.

Para caracterizar a superfície dos filmes, foram realizadas medidas de MEV com o objetivo de visualizar a estrutura e a morfologia do material em estudo.

Na Figura 4.37 pode ser observada a superfície das amostras contendo diferentes teores de plastificante e concentração de sal de $[O]/[Li]=8$. Através das micrografias foi possível verificar que nos filmes com menores quantidades de glicerol (12, 24 e 36%) há presença de agregados incrustados na superfície. Essas incrustações possivelmente são cristais de perclorato de lítio decorrentes da não dissolução completa do sal ou, então, impurezas aderidas durante o manuseio das amostras. Contudo incrustações semelhantes às aqui apresentadas foram observadas nos eletrólitos à base de amido, verificados por nosso grupo de pesquisa^(15,17), como também nas superfícies das amostras de HEC plastificada com glicerol e litiada com trifluorometano sulfonato⁽⁴⁾. No caso dos eletrólitos feitos a partir de amido, ocorrem picos cristalográficos (difração de raios-X) do sal (perclorato de lítio) em todas as amostras de alta concentração de $LiClO_4$, comprovando a presença desses cristais.



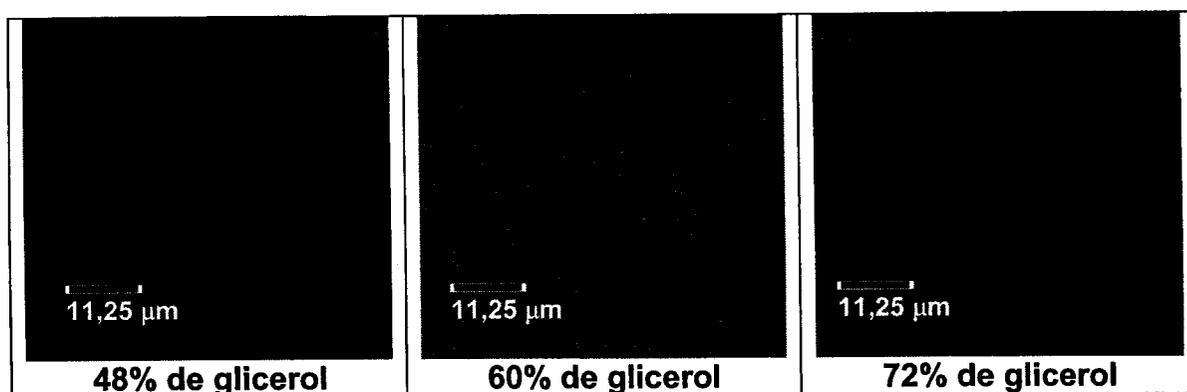


Figura 4.37 – Micrografias (MEV) da superfície dos eletrólitos a base de HEC plastificada com diferentes teores de glicerol e contendo sal na concentração de $[O]/[Li]=8$, aumento de 500x .

Evidências de que as incrustações na superfície do filme seriam devidas à presença de sal não dissociado foram também observadas pelas análises de DSC, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.38. Nela se verifica um pico na região de temperatura em torno de 65°C, na amostra plastificada com 12% de glicerol e com concentração de sal expressa pela razão $[O]/[Li]=8$ (o mesmo ocorre com a amostra contendo sal em quantidade de $[O]/[Li]=8$ e concentração de glicerol de 24%). Este filme apresenta pequena quantidade de plastificante o que influencia na baixa capacidade da matriz polimérica em dissolver o sal. Como consequência, cristais de perclorato de lítio não dissociado, que provavelmente foram formados após a evaporação do solvente durante a preparação do filme, estão presentes em sua superfície. O aumento de temperatura provoca a dissociação destes cristais, já que a constante de solubilidade da matriz aumenta com o aquecimento, dando origem ao pico endotérmico, como pode ser observado na curva de DSC na Figura 4.38.

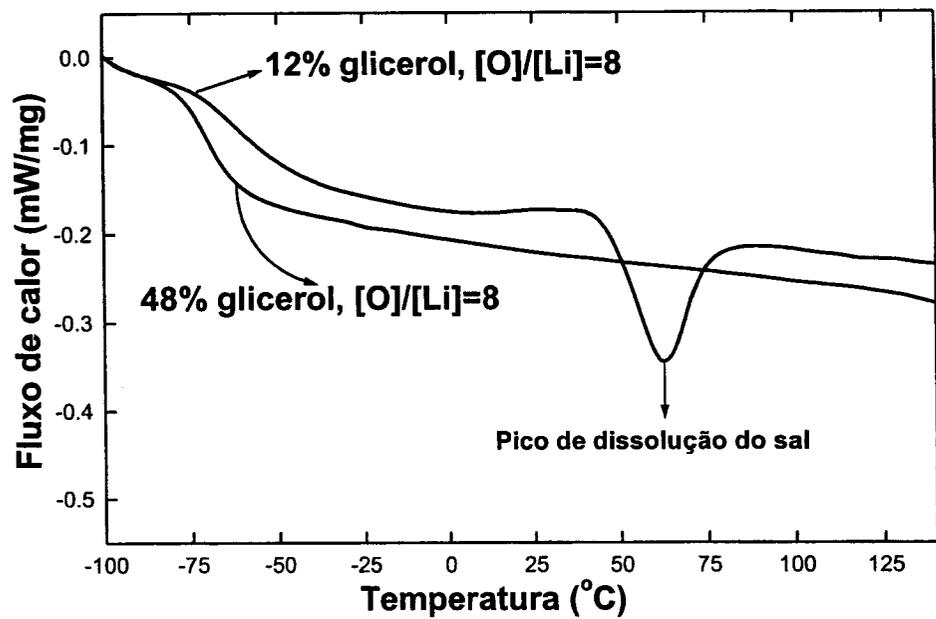
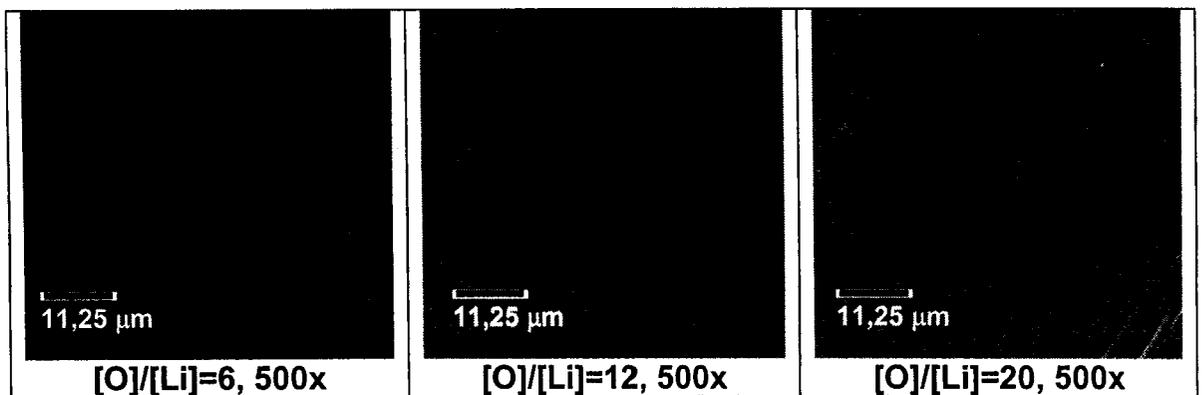


Figura 4.38 – Curvas de DSC para eletrólitos de HEC plastificada com 12 e 48% de glicerol e contendo sal na concentração de [O]/[Li]=8.

Por outro lado, as amostras plastificadas com 48, 60 e 72% de glicerol e contendo sal em concentração de [O]/[Li]=8 não apresentaram resultados similares, ou seja, picos de dissociação evidenciando a presença de cristais de perclorato de lítio na constituição do eletrólito, indicando que o perclorato de lítio foi totalmente dissociado. Resultados similares foram encontrados em amostras à base de amido e HEC plastificada^(4,15,17). Também essas amostras, com concentrações maiores de glicerol, apresentam superfícies de aparência flexível com várias ondulações que sugerem maior plasticidade do filme.



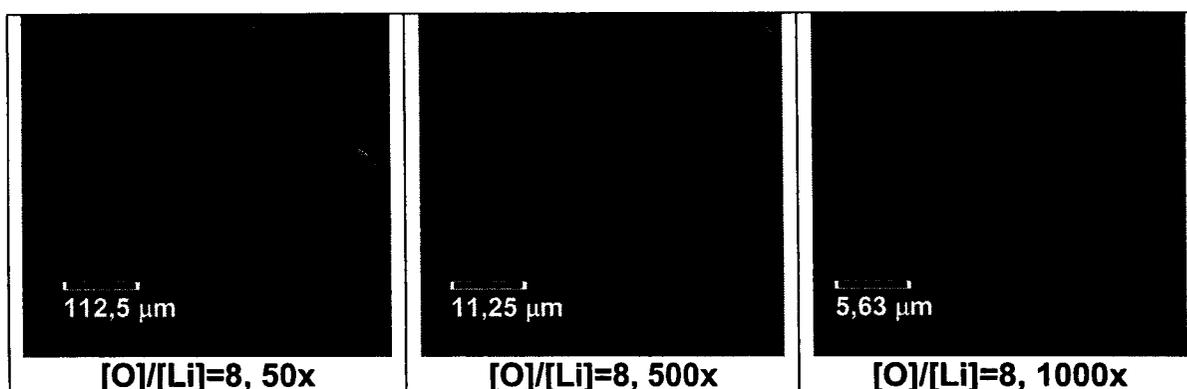


Figura 4.39 - Micrografias (MEV) da superfície dos eletrólitos a base de HEC plastificada com 48% de glicerol e diferentes concentrações de sal de lítio.

Os filmes com diferentes teores de LiClO_4 apresentam-se bastante homogêneos, entretanto todos apresentam visíveis ondulações em micrografias de menor aumento (50x e 500x) que desaparecem em micrografias com maior aumento (1000x). Isso sugere, como no caso anterior, boa plasticidade dos mesmos. Além disso, é preciso mencionar que estes eletrólitos demonstram também uma boa aderência à superfícies tais como metal e vidro o que sugeriu a verificação das propriedades mecânicas dos eletrólitos, através da técnica de DMTA, como mostrado a seguir.

4.2.7 – Análises de DMTA dos eletrólitos a base de HEC

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) mede o movimento molecular nos polímeros, diferentemente da técnica de DSC que mede as mudanças entálpicas ocorridas com o aquecimento da amostra. Utilizando-se esta primeira técnica pode-se observar as mudanças de propriedades mecânicas que acompanham as transições poliméricas⁽¹⁸⁾.

O DMTA também possibilita realizar medidas para temperatura fixa e variando-se a frequência, sendo o procedimento mais comum manter a frequência fixa, normalmente 1 Hz, e variar a temperatura. Portanto, as três grandezas, E' , E'' e $\tan\delta$ geralmente são dadas em função da temperatura ou da frequência em um ensaio de DMTA. As transições que ocorrem no material polimérico podem ser detectadas por meio de mudanças de direção na curva de $\text{Log}(E')$ versus temperatura, pico nas curvas de $\text{Log}(E'')$ e na curva de $\text{log}(\tan\delta)$ versus temperatura⁽¹⁹⁾.

Em polímeros plastificados, por exemplo, HEC plastificada, a inserção das moléculas do plastificante entre os segmentos da macromolécula favorece diminuição das interações entre as cadeias poliméricas, o que facilita os movimentos rotacionais dos átomos em torno das ligações covalentes simples diminuindo, portanto, o módulo. Simplificadamente, pode-se considerar que o módulo aumenta conforme a movimentação dos segmentos das cadeias se torna mais difícil ^(20,21).

Utilizando a técnica de DMTA, a energia de ativação do processo, segundo Arrhenius, pode ser calculada a partir da temperatura de transição determinada a diferentes freqüências nas curvas de $\tan \delta$ (valor máximo da curva). A cada freqüência é associada uma temperatura de transição como mostrado na Figura 4.40. Assim, ao traçar o logaritmo da freqüência em função do inverso da temperatura, é possível obter-se, a partir do coeficiente angular da reta, o valor da energia de ativação segundo a equação: $f = Pe^{-H(A)/RT}$ que pode ser escrita como $\ln f = -H(A)/RT + \ln P$. Nestas equações f significa a freqüência em Hz, P é o fator pré-exponencial, $H(A)$ é a energia de ativação segundo Arrhenius (J/mol), R é a constante dos gases (8,3144J/K·mol) e T a temperatura (em Kelvins) de transição (pico $\tan \delta$) ⁽²²⁻²⁴⁾.

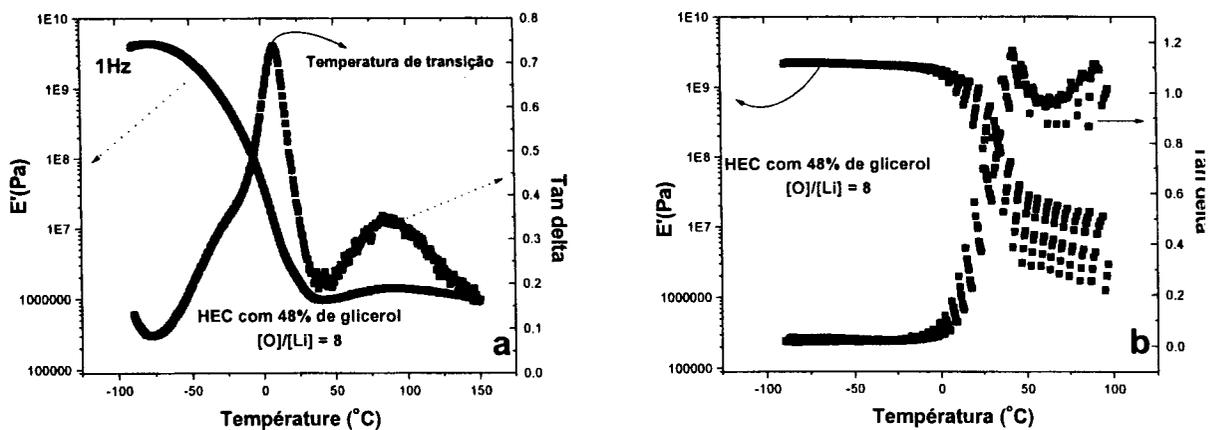


Figura 4.40 – Cálculo da temperatura de transição a partir da curva de $\tan \delta$ em uma dada freqüência de 1Hz (a) e em várias freqüências (b) mostrando a dependência de E' com a freqüência.

A Figura 4.41 mostra as curvas de DMTA para os eletrólitos com diferentes teores de plastificantes (Figura 4.41a) e diferentes concentrações de sal (Figura 4.41b). Ambas as figuras demonstram duas etapas de variação no valor do módulo nas diferentes curvas de DMTA. De maneira geral, em baixas temperaturas (abaixo de -50°C), as amostras possuem comportamento mais rígido, sendo evidenciado pelo alto valor do módulo elástico, acima de 10^9Pa . Isso decorre do fato de que em baixas temperaturas as cadeias de HEC não possuem mobilidade suficiente para permitir grandes deformações. Entretanto, com o aumento da temperatura, o módulo começa a diminuir de valor, demonstrando queda acentuada, de aproximadamente 10^9 à 10^6Pa , na faixa de temperatura de -40 a 20°C , variação esta característica de transição de fase, que, no caso destas amostras, possivelmente seria atribuído a T_g .

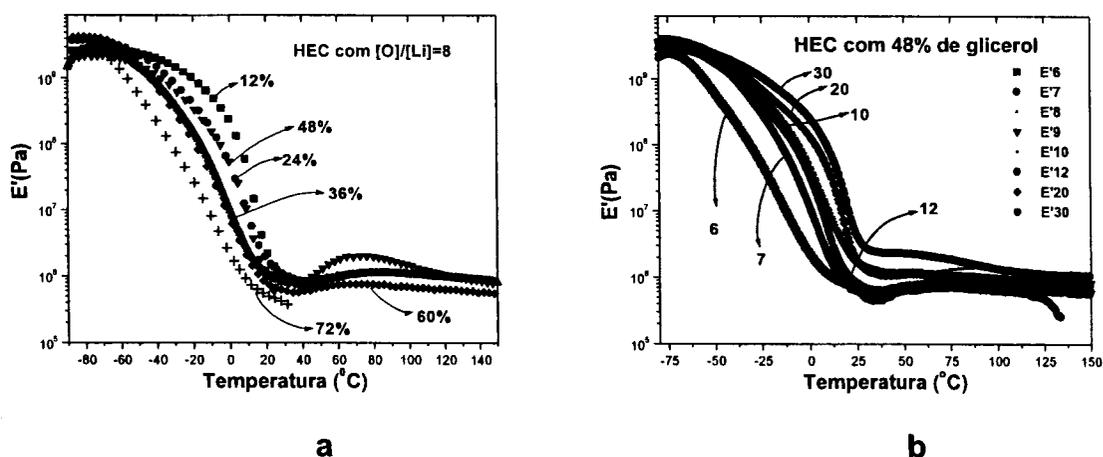


Figura 4.41 – Gráfico do módulo elástico em função da temperatura dos eletrólitos a base de HEC plastificada com diferentes concentrações de plastificante (a) e diferentes quantidades de sal (b).

Analisando os resultados de módulo elástico versus temperatura, para uma mesma temperatura, por exemplo -20°C , observa-se certa tendência de diminuição do valor de E' com o aumento tanto da quantidade de plastificante como de perclorato de lítio (Figura 4.41a, b) de aproximadamente duas ordens de grandeza, de 10^9 para 10^7Pa (Figura 5.20a,b). Neste ponto é preciso lembrar que o plastificante foi utilizado com a finalidade de aumentar a condutividade e, também, mudar as propriedades

mecânicas das amostras como resultado do abaixamento da temperatura de transição vítrea. Isso pode ser explicado pelo fato do glicerol aumentar a flexibilidade da matriz polimérica através do aumento da sua mobilidade, pois atua como um lubrificante separando as cadeias, o que facilita os movimentos de uma molécula em relação à outra. Desta forma, aumentando a quantidade de glicerol, de 12 a 72% e de LiClO_4 (ação plastificante da água) de $[\text{O}]/[\text{Li}]=30$ a 6, ocorre deslocamento do módulo para valores mais baixos.

Para melhor visualizar a existência de transição na região de baixas temperaturas foi feita comparação da Figura 4.41 com a Figura 4.42. Nesta última, observa-se um pico na curva de $\tan\delta$ nas regiões onde há grande variação do módulo elástico da Figura 4.41. Nesta região o E' sofre mudanças rápidas, o que é um bom indicador de transições, por exemplo, T_g , como sugerido anteriormente. Geralmente na região de transição vítrea, o $\tan\delta$ torna-se elevado devido ao início dos movimentos cooperativos dos segmentos das cadeias poliméricas na fase amorfa. Também, à medida que maior quantidade de glicerol e perclorato de lítio são incorporados às amostras, os efeitos mencionados acima tornam-se mais pronunciados, e os picos de $\tan\delta$, ou seja, as transições do módulo (Figura 4.42) deslocam-se progressivamente para temperaturas mais baixas.

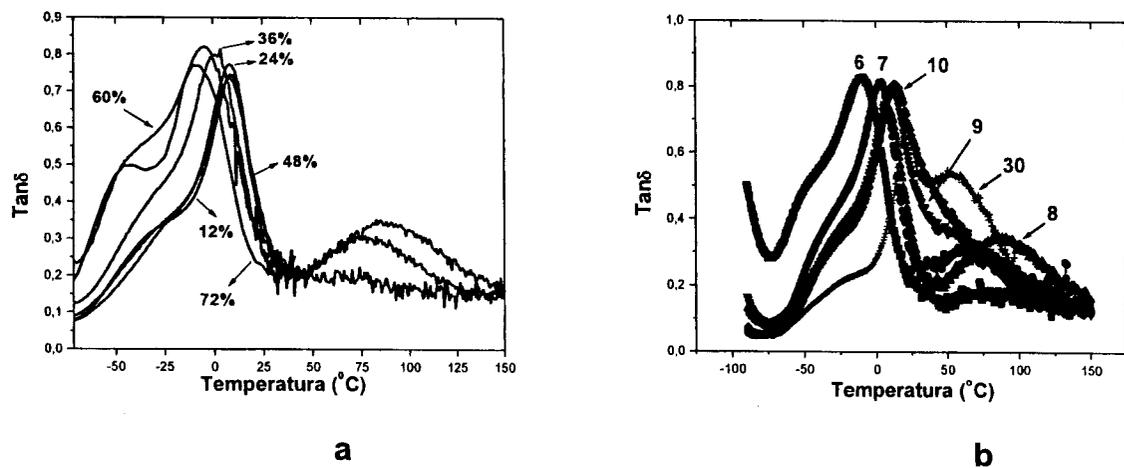


Figura 4.42 – $\tan\delta$ dos eletrólitos a base de HEC plastificada com diferentes concentrações de glicerol contendo LiClO_4 na concentração de $[\text{O}]/[\text{Li}]=8$ (a) e plastificada com 48% de glicerol e contendo diferentes quantidades de sal (b).

Uma característica adicional de interesse na curva de DMTA é o aumento do $\log E'$ (Figura 4.41) para algumas amostras na faixa de temperatura de 50 a 120°C. Por outro lado, observa-se a presença de um pico na curva de $\tan \delta$ (Figura 4.42) nessa mesma região. Este tipo de comportamento somente pode ser explicado por três efeitos como sendo: entrecruzamento, evaporação do solvente ou cristalização. Das três alternativas, cristalização e entrecruzamento são pouco prováveis sendo o mais plausível, nesta faixa de temperatura, a ocorrência de evaporação da água residual, que também exercendo uma função de plastificante, ao sair do eletrólito, pode promover aumento da rigidez do sistema.

Informações adicionais sobre a natureza do processo de relaxação (T_g), como também os valores de energia de ativação, podem ser avaliadas pelo efeito da frequência sobre as curvas de DMTA como mostrado na Figura 4.43a, na qual os valores obtidos foram ajustados com a equação de Arrhenius para as amostras com diferentes teores de sal e plastificante.

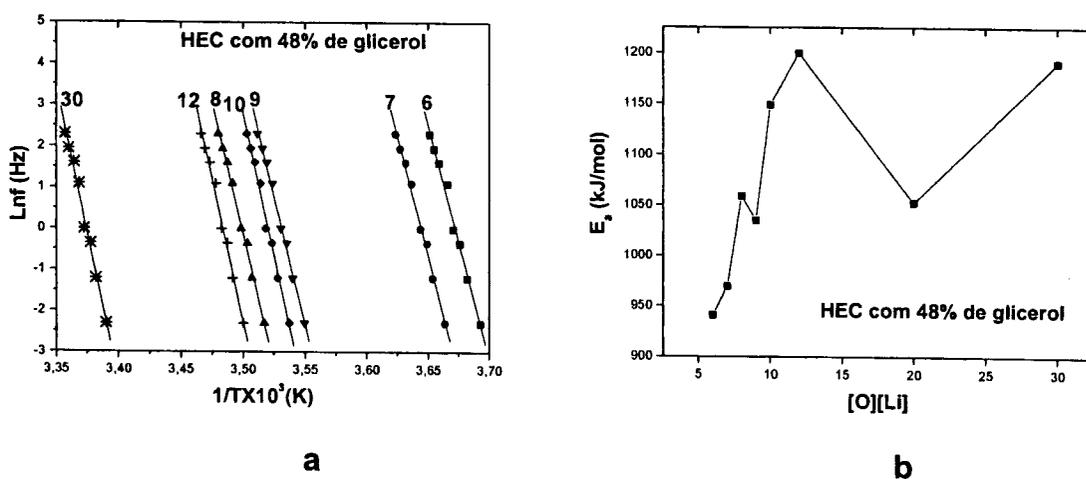


Figura 4.43 – $\ln(f)$ versus inverso da temperatura (a) e energias de ativação segundo Arrhenius calculadas a partir das curvas de $\tan \delta$ a diferentes frequências (b) para os eletrólitos a base de HEC plastificada com glicerol e contendo diferentes concentrações de sal.

Como pode ser observado na Figura 4.43a, na faixa de concentração de sal estudada, todas as composições seguem uma relação que pode ser ajustada pela equação de Arrhenius. Contudo, a variação na quantidade de

perclorato de lítio ([O]/[Li]), para uma concentração fixa de glicerol (48%), nos diferentes eletrólitos, afeta o valor da E_a obtido, como mostram a Figura 4.43b e Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Energia de ativação obtida por DMTA em função da concentração de sal para ESP a base de HEC plastificada com glicerol

Eletrólitos com diferentes concentrações de sal e 48% de glicerol								
[O]/[Li]	6	7	8	9	10	12	20	30
E_a (kJ/mol)	941	969	1059	1034	1148	1200	1053	1190

Analisando-se estes resultados constata-se uma tendência de diminuição da E_a (a transição ocorre em temperaturas menores) com o aumento da quantidade de perclorato de lítio, de aproximadamente 1200 kJ/mol ([O]/[Li]=30) a 940 kJ/mol ([O]/[Li]=6). O aumento da quantidade de sal implica em maior teor de umidade no sistema, o que leva à flexibilização das cadeias poliméricas, refletido pela diminuição da energia de ativação.

Na Figura 4.44 o mesmo estudo foi realizado para eletrólitos com mesma concentração de sal ([O]/[Li]=8) e diferentes teores de plastificante.

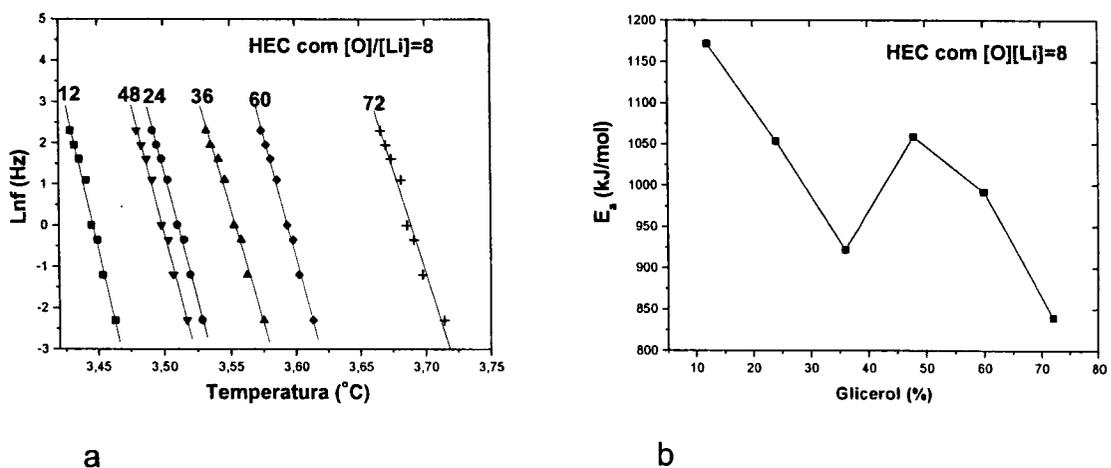


Figura 4.44 – $\ln(f)$ versus inverso da temperatura (a) e energias de ativação segundo Arrhenius calculadas a partir das curvas de $\tan \delta$ (b) para os eletrólitos à base de HEC plastificada com diferentes concentrações de glicerol.

Uma tendência de diminuição no valor da energia de ativação (Figura 4.44 e Tabela 4.5) também foi observada para amostras com maior

concentração de glicerol. Este comportamento é esperado devido à ação plastificante do glicerol que flexibiliza a cadeia polimérica, o que leva a um menor gasto de energia para promover o movimento dos segmentos das cadeias.

Tabela 4.5 – Energia de ativação obtida por DMTA em função da concentração de plastificante para amostras de HEC plastificada com glicerol e contendo sal de lítio

Eletrólitos com diferentes concentrações de plastificante e [O]/[Li]=8						
% glicerol	12	24	36	48	60	72
E_a (kJ/mol)	1171	1053	921	1059	991	839

Seguindo a análise deste último resultado, verifica-se que os valores de energia de ativação estão bem acima dos encontrados na literatura, onde a determinação da E_a pela espectroscopia dielétrica ⁽²⁵⁾ para diferentes tipos de celulose identificou valores na ordem de 50 kJ/mol. Rials e Glasser ⁽²⁶⁾ realizaram estudos de DMTA em amostras de hidroxipropilcelulose entrecruzada com tolueno diisocianato e os valores de energia de ativação destes filmes estão em torno de 200 kJ/mol. Villeneuve ⁽²⁷⁾ reporta que a determinação da energia de ativação pelo método do ajuste Arrhenius, utilizando a técnica de DMTA, vem acompanhado de erro analítico de aproximadamente 5 kJ/mol, sendo os valores de energia de ativação não muito reprodutíveis, uma vez que para duas amostras idênticas, mas preparadas separadamente, pode existir uma diferença no valor da E_a de até 50 kJ/mol.

Como já exposto, os métodos dinâmicos mecânicos são muito sensíveis às transformações (ou movimentos) que ocorrem em nível molecular, sendo capazes de detectar movimentos significativos como é o caso da T_g . Este fato é bastante interessante por possibilitar obter os valores de T_g dos eletrólitos por outro método, que é DMTA, e compará-los aos dados anteriormente obtidos através das análises térmicas de DSC (Figuras 4.22, 4.24 e 4.26).

A determinação da T_g pela análise de DMTA pode ser realizada baseando-se na tangente de perda ($\tan\delta$) ou no módulo de perda (E'') ou, ainda, pelos dois métodos ⁽²⁸⁻³⁰⁾. No caso do módulo de perda, o máximo de

dissipação de calor por deformação unitária ocorre a uma temperatura em que este módulo de perda (E'') é máximo e a 1Hz de frequência, essa temperatura está próxima à temperatura de transição vítrea, determinada por outros métodos. Como E'' é a visco-resposta de um material viscoelástico, quando submetido à tensão senoidal, pode ser relacionado à energia gasta em movimentos internos, e, em princípio, pode se considerar que o mesmo deve melhor se correlacionar com a T_g do que $\tan\delta$. Assim, as curvas de E'' em função da temperatura, para os diferentes eletrólitos produzidos, estão presentes na Figura 4.45.

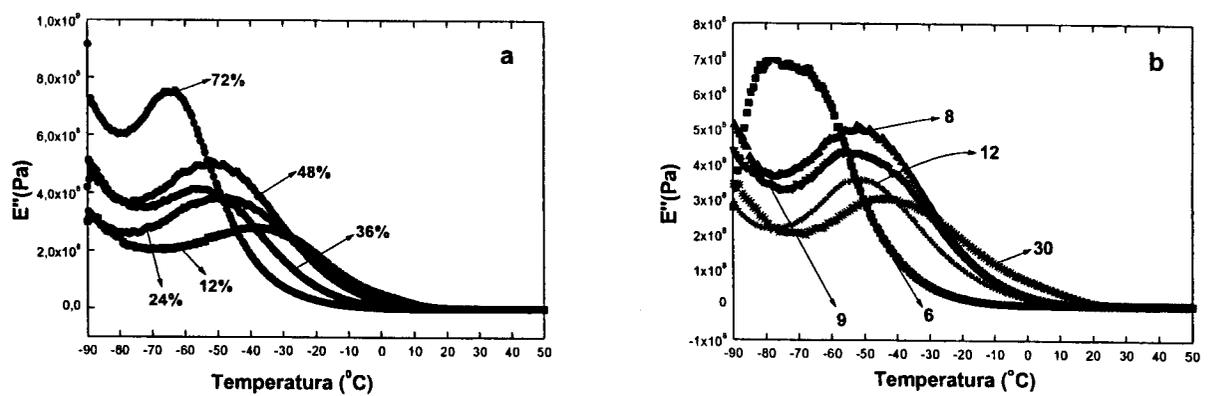


Figura 4.45 – Gráfico do módulo plástico (E'') em função da temperatura dos eletrólitos à base de HEC plastificada com diferentes concentrações de glicerol (a) e com diferentes quantidades de LiClO_4 (b).

Analisando a Figura 4.45, semelhante ao comportamento da curva $\tan\delta$, observa-se que conforme aumenta a concentração de glicerol (Figura 4.45a) e LiClO_4 (Figura 4.45b) há deslocamento do pico no sentido de temperaturas menores. Este resultado está compatível com o que foi discutido anteriormente.

Na Tabela 4.6 estão apresentados os resultados de T_g obtidos por DSC e DMTA, a fim de se estabelecer uma análise comparativa entre essas duas técnicas.

Tabela 4.6 – Temperatura de transição vítrea (DMTA e DSC) para eletrólitos com diferentes teores de glicerol e perclorato de lítio

[O]/[Li] (48%glicerol)	Tg (DSC)	Tg (DMTA)		%Glicerol ([O]/[Li]=8)	Tg (DSC)	Tg (DMTA)	
6	-73	-74	1	12	-63	-34	-29
7	-77	-51	-26	24	-59	-47	-12
8	-70	-52	-18	36	-63	-54	-9
9	-75	-52	-23	48	-52	-51	-1
10	-63	-45	-18	60	-71	-62	-9
12	-55	-51	-4	72	-62	-64	2
20	-60	-40	-20				
30	-57	-40	-17				

Pelos resultados de T_g enumerados na Tabela 4.6 e determinados por técnicas diferentes, observa-se que os valores encontrados estão um pouco diferentes. Os dados obtidos por DSC estão em média ~20°C mais baixos que os obtidos por DMTA. Esta diferença pode ser decorrente da diferente forma em que se realiza a medida (DMTA com ensaio dinâmico e DSC estático) ou mesmo do modo de determinação da T_g, no caso de DSC o valor de T_g foi considerado o mínimo do pico da derivada primeira da curva de DSC. Se o valor de T_g fosse considerado como o *end-set*, ou seja, o final da mudança de linha de base, as diferenças entre os valores obtidos por DSC e DMTA seriam menores. Contudo, pode-se considerar que há boa correlação entre as duas técnicas no caso de determinação da temperatura de transição vítrea.

Em síntese, pelos diferentes resultados obtidos através de diversas técnicas pode-se concluir que a utilização da HEC plastificada com glicerol como matriz para dissociação do sal perclorato de lítio é um material bastante promissor, uma vez que apresenta boa condutividade, boas propriedades filmógenas, boa transparência na região do visível e temperaturas de transições compatíveis com o esperado de um eletrólito sólido polimérico. Desta forma, o uso dessas amostras, em janelas eletrocromicas poderá ser explorada em trabalhos futuros, com o propósito de conquistar excelente aplicação para esse material.

Referências Bibliográficas

- 1 OSMAN, Z.; IBRAHIM, Z. A.; AROF, A. K. Conductivity enhancement due to ion dissociation in plasticized chitosan based polymer electrolytes. **Carbohydrate polymer**, v.44, p.167-173, 2001.
- 2 GÓMEZ-CARRACEDO, A.; ALVAREZ-LORENZO, C.; GÓMEZ-AMOZA, J. L.; CONCEIRO, A. Chemical structure and glass transition temperature of non-ionic cellulose ethers DSC, TMDSC: oscillatory rheometry study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.73, p.587-596, 2003.
- 3 BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. New York, John Wiley&Sons, 1975. v.1
- 4 FERREIRA, Hoel Cristian Alves. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de HEC plastificada com glicerol**. São Carlos, 2002. 88p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 5 CHANDRASEKHAR, V. Polymer solid electrolytes: synthesis and structure. **Advanced in polymer science**, v.135, A95, p.139-205, 1972.
- 6 BENEDICT, T. J.; BANUMATHI, S.; VELUCHAMY, A.; GANGADHARAN, R.; AHAMAD, A. Z.; RAJENDRAN, S. Characterization of plasticized solid polymer electrolyte by XRD and AC impedance methods. **Journal of Power Sources**, v.75, p.171-174, 1998.
- 7 BANDARA, L. R. A. K.; DISSANAYAKE, M. A. K. L.; MELLANDER, B. E. Ionic conductivity of plasticized (PEO)-LiCF₃SO₃ electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.43, p.1447-1451, 1998.
- 8 WANG, F. C. Y. Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography. I- Plasticizers. **Journal of Chromatography A**, v.883, p.199-210, 2000.
- 9 ARMAND, M. Current state of PEO-based electrolyte. In: **Polymer electrolytes reviews**. London, Elsevier Applied Science, 1987. p.1-22.
- 10 CHUNG, S. H.; HEITJANS, P.; WINTER, R.; BZAUCHA, W.; FLORJANCZYK, Z.; ONODA, Y. Enhancement of ionic conductivity by the addition of plasticizers in cationic monoconducting polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v.112, p.153-159, 1998.

- 11 ALBINSSON, I.; MELLANDER, B. E.; STEVENS, J. R. Ion association effects and ionic conductivity in polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v.60, p.63-66, 1993.
- 12 RODRIGUES, Denise. **Influência da umidade nas medidas de condutividade iônica de eletrólitos sólidos poliméricos obtidos de amido plastificado**. 2003, 101p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo
- 13 LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v.38, n.21, p.5401, 1997.
- 14 CARVALHO, L. M.; GUÉGAN, P.; CHERADAME, H.; GOMES, A. S. Variation of the mesh size of PEO-based networks filled with TFSILi: from an Arrhenius to WLF type conductivity behavior. **European polymer journal**, v.36, p.401-409, 2000.
- 15 DRAGUNSKI, Douglas Cardoso. **Preparação de Eletrólitos Sólidos Poliméricos a Partir de Amido**. São Carlos, 2003. 163p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 16 OLIVEIRA, Silvio César. **Estudo espectroeletróquímico da decomposição de bismuto em meio gelificado: construção de dispositivo eletrocromático de transmitância variável**. São Carlos, 2003. 107p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 17 GUIMARÃES, Karine Valadares. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de amido plastificado com etileno glicol, carbonato de propileno e mistura de glicol com poli(etileno glicol)**. São Carlos, 2003. 101p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 18 VACA-GARCIA, C.; GOZZELINO, G.; GLASSER, W.G.; BORREDON, M.E. Dynamic mechanical thermal analysis transitions of partially and fully substituted cellulose fatty esters. **Journal of Polymer Science part b-Polymer Physics**, v. 41, n.3, p.281-288, 2003
- 19 HUNT, B. J.Ç.; JAMES, M. I. **Polymer Characterization**. London, Blackie Academic & Professional, 1993. 362p.
- 20 HONARY, S.; ORAFI, H. The effect of different plasticizer molecular weights and concentrations on mechanical and thermomechanical properties of free films. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v.28, n.6, p.711-715, 2002

- 21 CARON, Louis Michel. **Mesure des propriétés mécaniques dynamiques de PVC plastifiés par le poly(caprolactone) et par le TOTM, et d'un composite PVC-cellulose, apres réticulation en présence de trimethylol propane trimethacrylate.** Montreal , 1989. 198p. Dissertação (Mestrado) - Département de Génie Chimique, École polytechnique, Université de Montréal.
- 22 PINOIT, D.; PRUD'HOMME, R.E. DSC and DMTA characterization of ternary blends. **Polymer**, v.43, n.8, p.2321-2328, 2002
- 23 MORAIS, Luís Carlos. **Preparação e caracterização de novos materiais à base de amido e lignina.** São Carlos, 2003. 146p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 24 FROLLINI, Elisabete. **Lignina como substituta parcial de fenol em espumas e compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas.** São Carlos, 2003. 238p. Tese (Livre Docência) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 25 EINFELDT, J.; KWASNIEWSKI, A. Characterization of different types of cellulose by dielectric spectroscopy. **Cellulose**, v.9, p.225-238, 2002.
- 26 RIALS, T. G.; GLASSER, W. G. Thermal and Dynamic Mechanical Properties of hydroxypropyl Cellulose Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v.36, p.749-758, 1988.
- 27 VILLENEUVE, Silvie. **Propriétés Mécaniques Dynamiques des ionomeres de polystyrene plastifiés.** Quebec, 1989. 200p. Dissertação (Mestrado) - Faculté des Sciences et de génie, Université Laval.
- 28 MURAYAMA, T. **Dynamic mechanical analysis of polymeric material.** 2.ed. Amsterdam, Elsevier, 1982. 33p.
- 29 THOMASON, J. L. Investigation of composite interphase using Dynamic Mechanical Analysis: artefacts and reality, **Polymer Composite**, v.11; p.105-113, 1990.
- 30 CIACCO, Gabriela Teixeira. **Celulose de sisal e bagaço de cana-de-açúcar: esterificação em meio homogêneo.** São Carlos, 2003. 153p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Esta tese apresentou estudos sobre a obtenção de eletrólitos sólidos poliméricos à base de hidroxipropilcelulose (HPC) e hidroxietilcelulose (HEC). A pesquisa foi dividida em duas partes devido à escolha de diferentes métodos de preparação do substrato na obtenção dos eletrólitos. Assim, a HPC foi submetida às transformações químicas e HEC às transformações físicas. As modificações químicas da HPC foram efetuadas através de reações de oxidação das suas hidroxilas resultando em grupos carbonila e, na seqüência, reações de entrecruzamento com diamina de poli(óxido de propileno). A modificação física da HEC foi realizada por meio da plastificação com glicerol. Todas as amostras continham sal de lítio em diferentes quantidades e demonstraram ser promissores materiais como eletrólitos sólidos poliméricos. As conclusões parciais desta pesquisa estão apresentadas a seguir:

a) Eletrólitos sólidos a base da HPC oxidada e entrecruzada

Neste estudo foram apresentadas todas as etapas das sínteses e as caracterizações das redes de HPC oxidada e entrecruzada com diamina de poli(óxido de propileno). Inicialmente, a obtenção do oxidante 1Cl-benzotriazol foi verificada pela ausência da banda amina na faixa de 3300-3500 cm^{-1} no espectro de infravermelho e por análise elementar, na qual a porcentagem dos elementos constituintes da molécula de 1Cl-benzotriazol apresentaram valores próximos aos previstos teoricamente. Utilizando-se novamente a espectroscopia no IR foi possível confirmar a reação de oxidação da hidroxipropilcelulose pela presença da banda carbonila na região de 1720 cm^{-1} , assim como o tempo de síntese, de 6h, que foi

determinado pela razão da intensidade desta banda em relação à banda éter para diferentes tempos de reação.

A reação de entrecruzamento da hidroxipropilcelulose oxidada com diamina de poli(óxido de propileno) ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$) também foi caracterizada com auxílio da espectroscopia no infravermelho, além de serem efetuados testes de solubilidade do produto obtido. As evidências mais marcantes da ocorrência de entrecruzamento foram: presença da banda imina (C=N) em torno de 1650 cm^{-1} , ausência da banda carbonila na região de 1730 cm^{-1} , como também, a insolubilidade do produto da síntese, em solventes polares como diclorometano, álcool etílico, dimetilformamida, dimetilacetamida e dimetilsulfóxido.

Como o objetivo principal foi a obtenção de eletrólitos sólidos poliméricos todas as amostras com sal de lítio foram submetidas às medidas de condutividade iônica. Os resultados destas análises confirmaram a obtenção de produtos desejados sendo que o melhor valor de condutividade, da ordem de 10^{-5}Scm^{-1} , foi obtido para a amostra com concentração de sal de $[\text{O}]/[\text{Li}]=6$. Como a condutividade típica dos eletrólitos sólidos poliméricos está na faixa de $10^{-6} \leq \sigma \leq 10^{-1}$, todas as amostras de HPC entrecruzada e litiada comportaram-se como eletrólito sólido, à temperatura ambiente.

Os resultados de medidas complementares como da condutividade versus temperatura, devido sua maior aproximação com o modelo VTF, sugeriram participação das cadeias da HPC entrecruzada no transporte iônico para a maioria das amostras. Isso significa, que o sal dissolvido na matriz polimérica produz íons que se difundem com a aplicação da diferença de potencial, sendo o processo de migração das cargas associado e favorecido pela movimentação das cadeias poliméricas. A E_a calculada a partir desses dados apresentou valores mínimos nos eletrólitos que apresentaram maiores valores de condutividade iônica, indicando que o processo de transporte de carga é favorecido energeticamente.

A análise termogravimétrica (TGA) permitiu a determinação do início da decomposição destes eletrólitos que ficou na faixa de 200 e 250°C seguida pela degradação completa dos filmes que ocorreu em uma única etapa com presença, na maioria das amostras, de resíduo provavelmente

constituído por sal não dissociado. As análises calorimétricas (DSC) revelaram também que todos os eletrólitos de HPC entrecruzada apresentaram temperatura de transição vítrea (T_g), havendo uma tendência de diminuição da T_g com o aumento do teor de perclorato de lítio. A amostra que demonstrou o maior valor de condutividade ($[O]/[Li]=6$) apresentou o menor valor de T_g da ordem de -22°C .

Medidas de espectroscopia na região do UV/Vis e infravermelho próximo mostraram que os eletrólitos apresentaram pouca transparência na região do visível e infravermelho próximo e forte absorção na região do ultravioleta.

As análises por MEV revelaram que, em algumas amostras, as superfícies dos filmes são lisas com a presença de defeitos como trincas e manchas. Foi observada também ocorrência de ondulações que poderiam indicar boa flexibilidade e plasticidade dos filmes.

Medidas de σ , ϵ_r e E_i versus frequência da tensão aplicada revelaram alta constante dielétrica para o filme que apresentou maior condutividade ($[O]/[Li]=6$); mas não foram observados picos de relaxação no gráfico de E_i para eletrólitos com diferentes teores de perclorato de lítio à temperatura ambiente. Entretanto, nestes gráficos, para o eletrólito de $[O]/[Li]=6$, foram observados picos nas temperaturas acima de 40°C , o que sugere eventual influência da água nos valores de condutividade.

b) Eletrólitos sólidos poliméricos a base de HEC plastificada com glicerol

Além de eletrólitos à base de HPC entrecruzada foram também obtidos eletrólitos da HEC plastificada com glicerol e contendo perclorato de lítio. A evaporação do solvente resultou em eletrólitos na forma de filme. Estas amostras também apresentaram propriedades de condução iônica sendo que o melhor valor da condutividade de $6,23 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente foi obtido, para amostra contendo 48% de glicerol e concentração de sal de $[O]/[Li]=8$. Além disso, foi observado que o aumento da temperatura provoca aumento linear da condutividade de 10^{-5} Scm^{-1}

(temperatura ambiente) para 10^{-3} Scm^{-1} a 80°C , o que representa um acréscimo de 2 ordens de magnitude.

As amostras de HEC plastificada apresentaram condutividade na faixa de outros eletrólitos sólidos poliméricos preparados através de processos de plastificação, mas pouco maiores que a maioria dos sistemas entrecruzados. Isto indica que a plastificação com glicerol favorece a solvatação e a mobilização dos íons de lítio.

Os resultados das análises térmicas (DSC) sugerem a presença de uma única transição vítrea abaixo da temperatura ambiente. Foi observado que a amostra contendo 48% de glicerol e concentração de sal de $[\text{O}]/[\text{Li}]=8$, apresenta menor valor da T_g , -70°C , e ao mesmo tempo, melhor valor de condutividade iônica. A análise termogravimétrica dos filmes (TG) indicou maior perda de água absorvida nos eletrólitos com maiores teores de plastificante e concentração de sal. Relacionando estes dados com os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras observou-se uma tendência de diminuição no valor da T_g com o aumento do teor de umidade dos filmes.

A análise dos espectros na região de UV/Vis e infravermelho próximo mostrou a grande transparência dos filmes obtidos na região do visível (aproximadamente 85% de transmitância) com absorção ocorrendo também na região do ultravioleta e infravermelho próximo. Esta alta transmitância é de grande importância na utilização destes eletrólitos em janelas eletrocrômicas.

Os difratogramas de raios-X para os filmes de HEC plastificada com 48% de glicerol com diferentes concentrações de perclorato de lítio e amostras de HEC plastificada com diferentes porcentagens de plastificante em concentração fixa de sal ($[\text{O}]/[\text{Li}]=8$) apresentaram um único pico, indicando baixa cristalinidade das amostras, ou seja, predominância do estado amorfo

Através das medidas de σ , ϵ_r e E_i versus frequência foi constatado que o filme que apresentou maior condutividade ($[\text{O}]/[\text{Li}]=8$ e 48% de glicerol) possui maior valor de constante dielétrica, comprovando o papel do plastificante na dissociação do sal. O gráfico de E_i mostrou que, nas

amostras com maiores teores de sal e plastificante, provavelmente há influência da água residual nos valores de condutividade.

Pela técnica de MEV foi possível visualizar que a superfície da maioria dos filmes obtidos é homogênea e uniforme; e nas amostras com baixo teor de plasticante e alta concentração de sal há presença de incrustações que, provavelmente, indicaria a presença de sal não dissociado.

Por final, medidas de Análise Térmica Dinâmico-Mecânica mostraram que os eletrólitos possuem a transição de fase do estado vítreo para o flexível (T_g), esta transição é evidenciada pela queda abrupta no valor do módulo elástico e pico na curva de $\tan\delta$. Valores de energia de ativação para o processo de T_g foram calculados através do ajuste de Arrhenius à várias frequências. Foi observada tendência de diminuição do valor de E_a com o aumento de plastificante e de perclorato de lítio.

Concluindo, esta tese apresentou procedimentos para nova síntese de oxidação da HPC e seu posterior entrecruzamento direto com diamina de poliéster resultando em redes, condutoras iônicas, por meio da formação de ligações imina. Também foram apresentados resultados de obtenção de eletrólitos sólidos poliméricos a base de HEC plastificada.

Assim, pelo exposto acima, é possível constatar que materiais baseados em filmes de polímeros naturais, como os derivados de celulose aqui estudados (HPC e HEC), podem ser utilizados como matriz para dissolução de sais, produzindo eletrólitos sólidos com valores de condutividade compatíveis com outros tipos de eletrólitos sólidos apresentados na literatura especializada. Isto significa, que os dois sistemas estudados possuem propriedades adequadas para sua aplicação como eletrólitos sólidos poliméricos em janelas eletrocromáticas.