UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Efeito da deformação mecânica no
transporte iônico em filmes po-
liméricos

Walter Katsumi Sakamoto

Tese apresentada ao Instituto
de Física e Química de São
Carlos, USP, para obtenção do
título de Doutor em Ciências
"Física Aplicada".

Orientador: Prof.Dr.Ernesto Rafael Gonzalez

São Carlos - São Paulo

1990

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE WALTER KATSUMI SAKAMOTO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10/12/90

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior

Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

Prof. Dr. Robert Lee Zimmerman

Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

Dedico este trabalho à

MERCIA, FABIANA, KATSUMI E MITSUO

que com Amor e compreensão souberam aceitar minha ausência, renunciando a muitos momentos de lazer e procurando me incentivar nos momentos difíceis deste longo e demorado trabalho, com eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez, pela orientação dedicada a este trabalho, vinculada ao estímulo e à busca constante do espírito crítico e científico.

Ao prof. Dr. Adhemar Rúvulo Filho, pelas discussões e sugestões apresentadas durante o transcorrer do trabalho e a permissão para utilizar seus laboratórios.

Ao prof. Dr. Robert Lee Zimmerman, pela amizade e iniciação nas pesquisas em piezoeletricidade, desde meus primeiros dias em São Carlos.

Em especial ao prof. Dr. Milton Soares de Campos, pelo seu apoio incondicional, que está permitindo a nucleação de um grupo de pesquisa em polímeros, em Ilha Solteira, que tornará possível prosseguir as pesquisas iniciadas com este trabalho.

Ao grupo de Eletroquímica do IFQSC, na pessoa de sua técnica Izabel, pela colaboração constante no desenvolvimento do trabalho.

Ao grupo de Eletroquímica da UFSCAR pelos laboratórios e equipamentos.

Ao grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do IFQSC, na pessoa da prof^a Ana Maria, pelas análises de infra-vermelho e termogravimétricas.

Ao Departamento de Ciências da FEIS, em especial ao grupo de polímeros, pelo apoio e incentivo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pela concessão da bolsa.

Aos meus pais Noboru e Kimico pelo trabalho e dedicação constantes que tornaram possível meus estudos.

Ao meu sogro Joaquim e minha sogra Aparecida, pela presença constante, que possibilitaram minhas viagens para terminar este trabalho.

Ao Alfredo e Neri, pela disposição e pela ajuda nos gráficos de raio-X.

Ao Washington pelo programa de ajuste de curvas pela Lorentziana.

Ao Chico pela ajuda na confecção de todos os gráficos deste trabalho.

Ao André, nosso técnico, pela disposição e colaboração nas medidas realizadas em Ilha Solteira.

ÍNDICE

RESUMO	--
ABSTRACT	--
I - INTRODUÇÃO	01
1.1 - APRESENTAÇÃO	01
1.2 - POLÍMEROS	
1.3 - CELOFANE	04
II - CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO CELOFANE	09
2.1 - POROSIDADE	09
2.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	11
2.3 - POTENCIAL DE MEMBRANA	14
2.4 - DIFRAÇÃO DE RAIO - X	17
2.5 - ESPECTROSCOPIA INFRA-VERMELHO	21
2.6 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	24
III - ÁGUA EM POLÍMEROS	27
3.1 - INTRODUÇÃO	27
3.2 - EXPERIMENTAL	29
3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
IV - TRANSPORTE IÔNICO EM POLÍMEROS	43
4.1 - INTRODUÇÃO	43
4.2 - ABSORÇÃO/DESSORÇÃO DE SAL	45
4.2.1 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.3 - RESISTÊNCIA À MIGRAÇÃO IÔNICA	60
4.4 - TRANSPORTE DE SAL	64

V - PIEZOELETRICIDADE	81
5.1 - NOÇÕES TEÓRICAS	81
5.2 - EXPERIMENTAL	85
5.3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
VI - DISCUSSÕES	93
VII - CONCLUSÕES	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	--
APÊNDICE 1	--

RESUMO

Recentemente um efeito piezoelétrico foi encontrado quando um filme polimérico, separando duas soluções de eletrólitos em diferentes concentrações, foi deformado. Este efeito foi atribuído à modulação da mobilidade dos íons no polímero. Foi observado que o efeito diminui com o aumento da concentração de eletrólitos.

Para entender mais profundamente este último efeito, foram realizados estudos sobre o transporte de água e sal através do polímero, com e sem deformação, e os resultados podem ser resumidos como segue:

- O aumento da hidratação acarreta um aumento na porosidade e um decréscimo na cristalinidade do polímero.
- O aumento da concentração de sal, no interior do polímero, acarreta um aumento na permeabilidade, sendo mais pronunciado na presença da deformação.

Esses efeitos tornam mais difícil a modulação dos íons, diminuindo o sinal piezoelétrico observado.

ABSTRACT

Recently a piezoelectric effect was found when a polymeric film, separating two electrolyte solutions at different concentrations, was deformed. This effect was attributed to the modulation of the mobility of the ions in the polymer. It was observed that the effect diminishes as the electrolyte concentrations increases.

In order to understand more deeply this last effect a study on water and salt transport through the polymer with and without deformation was carried out, and the results may be summarized as follows:

- *An increase in hydration of the polymer leads to an increase in porosity and a decrease in crystallinity*
- *An increase in the concentration of the salt leads to an increase in permeability, which is more pronounced in the presence of deformation.*

These effects make more difficult the modulation of the ions, so lower piezoelectric signals are observed.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - APRESENTAÇÃO

Este trabalho pretende discutir a relação entre o efeito piezoelétrico induzido pelo fluxo de íons e os parâmetros do polímero, que estão relacionados ao transporte iônico. O material a ser estudado é uma celulose regenerada, conhecida comercialmente como celofane. Devido às várias técnicas utilizadas para o estudo dos efeitos envolvidos, o trabalho foi dividido em capítulos, nos quais apresentamos uma pequena descrição dos trabalhos existentes na área e o procedimento experimental utilizado para nossas medidas. Em seguida apresentamos os resultados e discussões referentes a cada experimento realizado. Ainda neste capítulo, apresentamos uma descrição dos polímeros em geral e especificamente o processo de obtenção do celofane e citamos alguns trabalhos existentes com este material.

No capítulo II apresentamos os resultados obtidos quando da utilização de algumas técnicas que permitiram caracterizar o celofane utilizado neste trabalho. No capítulo III descrevemos o estudo do conteúdo de água no polímero e também a cinética que controla a absorção, definindo o tipo de transporte através do celofane. O capítulo IV traz o resultado do estudo do transporte iônico, onde foi obtido o fluxo de sal através do polímero e a determinação da permeabilidade e resistência à migração iônica. No capítulo V apresentamos o efeito piezoelétrico induzido pelo fluxo de íons e o papel da concentração do eletrólito na amplitude deste sinal elétrico. No capítulo VI discutimos todos os resultados obtidos neste trabalho e finalmente no capítulo VII apresentamos as conclusões e sugerimos alguns trabalhos futuros como perspectiva para complementar as idéias aqui colocadas.

1.2 - POLÍMEROS

Melhor do que definir polímeros como sendo moléculas resultantes de um encadeado de átomos ou moléculas com peso molecular acima de um determinado valor, é estabelecer as diferenças fundamentais entre as macromoléculas e as micromoléculas. Em termos mecânicos, as interações envolvendo segmentos da macromolécula tipo pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals, tornam as macromoléculas mais resistentes.

Quando em solução, as interações entre moléculas de alto peso molecular aumentam a viscosidade e se o solvente dessas soluções viscosas for evaporado, tem-se a formação de filmes ou películas, enquanto com soluções de micromoléculas obtém-se cristais ou pó⁽¹⁾.

As macromoléculas podem ser naturais ou obtidas através de síntese. Como exemplo de macromoléculas naturais tem-se: Polissacarídeos, Proteínas, Amido, como macromoléculas orgânicas e como inorgânicas tem-se o Grafite, Sílica e o Diamante. Entre as macromoléculas sintéticas orgânicas pode-se citar o Poliestireno e o Nailon, enquanto o Poli(cloreto de fosfonitrila) e o Ácido Polifosfórico são exemplos de macromoléculas sintéticas inorgânicas.

Devido a grande semelhança entre os conceitos de macromoléculas e de polímeros (moléculas relativamente grandes) estes são englobados no termo amplo de macromoléculas. Os polímeros orgânicos são aqueles compostos de átomos de carbono e os inorgânicos os que não contém átomos de carbono em sua cadeia. Entre os polímeros orgânicos podem-se citar as Poliamidas, os Poliesters, enquanto os Polifosfatos e o Poli(cloreto de fosfonitrila) são exemplos de polímeros inorgânicos.

Quanto a estrutura, os polímeros podem ser regulares e irregulares. Regulares são aqueles cuja cadeia tem uma perfeita ordem de unidades, isto é, uma alternância monotônica de unidades repetidoras. Qualquer quebra dessa ordem na cadeia origina um polímero irregular. Quanto ao método de obtenção os

Como exemplo de polimerização através da reação química entre grupos ativos das moléculas do polímero pode-se citar a reação entre grupos epoxídicos com grupos aminicos, como ilustrado abaixo⁽²⁾:

A obtenção de filmes por evaporação se dá pela evaporação do solvente, que quando aquecido deixa uma película viscosa, onde aparece uma fase sólida por nucleação. Posteriormente, o crescimento desses núcleos gera o filme. A diluição pelo solvente permite atingir a viscosidade necessária para se conseguir as propriedades físicas desejadas. Um método para se controlar a espessura do filme é usar um sistema de centrifugação⁽³⁾, que consiste de um prato giratório aquecido. A solução é colocada no prato que gira com velocidade constante. Esta velocidade, que pode ser variada através de um sistema de polias, controla a espessura do filme.

Apesar da grande diversidade que se encontra na composição química, na morfologia e na funcionalidade dos filmes poliméricos, dois parâmetros afetam com destaque as propriedades de transporte destes materiais em meio aquoso. Um deles, que diz respeito à propriedade permeseletiva do filme, é a existência de cargas fixas nas macromoléculas que constituem o filme polimérico. O outro parâmetro é o conteúdo de água, que depende do filme ser hidrofóbico ou hidrofílico e tem papel fundamental no transporte de sal.

1.3 - CELOFANE

Celofane é o nome dado a um filme fino, transparente, consistindo basicamente de uma folha de celulose, regenerada a partir da viscose, contendo uma quantidade variável de água. Com variações na espessura, no tipo, cor, tratamento superficial na folha base, diferentes variedades de celofane tem

sido produzidos, visando principalmente a sua aplicação no campo da embalagem.

A obtenção do celofane antecede o ano de 1882, quando se obtinha o filme através do nitrato de celulose (patente de E. Weston)⁽⁴⁾. Entretanto a sua comercialização só começou após o desenvolvimento do processo de obtenção a partir da viscose. Com o desenvolvimento do processo de impermeabilização, o celofane ganhou novas aplicações e sua produção aumentou muito, passando de 100 milhões de libras/ano na década de 30 para 1000 milhões de libras/ano na década de 60. Os maiores fabricantes de celofane são E. I. Du Pont de Nemours & Co. Inc.; The American Viscose Division of FMC Corporation e Olin - Mathieson Chemical Corporation.

Muitos métodos para fazer o filme de celulose regenerada tem sido descritos. Estão incluídos o processo cupramonio e a regeneração da celulose a partir de derivados celulósicos estáveis como nitrato de celulose ou acetato de celulose. No entanto, comercialmente, os filmes são produzidos essencialmente pelo processo viscose, que pode ser resumido pelo esquema abaixo.

Os passos são: Extrusão da Viscose, Coagulação, Regeneração, Lavagem, Desulfuração, Alveamento, Amolecimento, Impregnação da resina, Secagem, Condicionamento do filme em rolos.

O interesse na utilização do filme de celofane levou muitos pesquisadores a estudar o material e, conseqüentemente, muitos trabalhos referentes à difusão foram publicados. Em 1958 Ticknor⁽⁵⁾ sugeriu que a permeação da membrana de celofane, por líquidos, envolve ambos os mecanismos: *fluxo viscoso* e *fluxo difusivo*. Resultado semelhante foi encontrado anteriormente por Frisch⁽⁶⁾. O tipo de fluxo que vai predominar, depende do tamanho dos capilares e do tamanho das moléculas do permeante. Kesting⁽⁷⁾ e colaboradores concluíram que o fluxo viscoso se dá através dos poros enquanto o fluxo difusivo é resultado da migração da substância sob a influência da diferença de potencial químico.

Reid⁽⁸⁾, por sua vez, investigando a semipermeabilidade de filmes de acetato de celulose concluiu que íons e moléculas se difundem através do polímero por dois mecanismos: difusão do tipo buraco e difusão do tipo alinhamento. As moléculas e íons que não podem entrar na ligação hidrogênio-membrana, são transferidos por difusão do tipo-buraco; as moléculas migram através do volume livre entre as cadeias poliméricas e a razão de difusão é governada pela estrutura água-acetato de celulose.

Os íons e moléculas que se associam com a membrana através de pontes de hidrogênio são transportados por difusão do tipo alinhamento. Neste caso as moléculas migram por saltos discretos de um sítio de hidrogênio ligado a outro, dentro do sistema água ligada-polímero. Ainda segundo Reid, o mecanismo de transporte de água através do polímero celofane pode ser comparado com o do acetato de celulose.

Muitos outros autores^(9,10,11) estudaram a permeação de água e eletrólitos em filmes poliméricos derivados da celulose. No entanto foi Rosen⁽¹²⁾ em 1960 que começou o estudo da permeabilidade de filmes poliméricos sob efeito da pressão aplicada, isto é, pela primeira vez procurou-se verificar a influência de um agente externo (pressão) sobre o transporte em polímeros. Mais tarde Yasuda e colaboradores⁽¹³⁾ realizaram estudos com o polietileno, polipropileno e borracha vulcanizada. Em todos estes polímeros foi aplicada uma diferença de pressão

causando uma curvatura no filme. Medidas da permeabilidade de gases em função da pressão aplicada indicaram que o polietileno e o polipropileno tiveram suas permeabilidades aumentadas, enquanto a borracha vulcanizada não sofreu influência da pressão. O aumento na permeabilidade foi interpretado como sendo devido ao aumento no volume livre e consequente aumento na difusividade.

Recentemente descobriu-se que aplicando uma deformação cíclica, num filme de celofane separando dois eletrólitos, em concentrações diferentes, surge um sinal elétrico que depende desta deformação⁽¹⁴⁾ e que foi interpretado como sendo um novo efeito piezoelétrico induzido pelo fluxo de íons. Como ocorre com a piezoeletricidade intrínseca, a piezoeletricidade induzida varia linearmente com a deformação aplicada (linearidade causa-efeito).

A dependência da piezoeletricidade induzida com a concentração de eletrólitos apresenta uma característica interessante, que é crescer linearmente com a concentração e sofrer uma redução a partir de determinado valor de concentração. Este efeito não foi devidamente interpretado e uma explicação satisfatória requer estudos que informem a respeito das características do polímero quanto ao transporte iônico.

1.4 - OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal explicar a redução do sinal piezoelétrico induzido pelo fluxo de íons com o aumento da concentração. Para se chegar a um entendimento mais profundo do efeito global, fizeram-se medidas de absorção de água, absorção/dessorção de sal, medidas de transporte e resistência à migração iônica, que permitem entender os fenômenos de transporte no filme de celofane.

O trabalho pretende ainda discutir o efeito da deformação mecânica no transporte de sal e na resistência à migração iônica, que têm papel fundamental na classificação de

filmes de baixo e de alto fluxo. Fizeram-se também algumas medidas de caracterização do filme, mas salienta-se que procurou-se caracterizar o polímero quanto às propriedades relacionadas ao efeito piezoelétrico observado, sem a preocupação quanto as características morfológicas e estruturais do polímero celofane.

CAPÍTULO II

CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO CELOFANE

O polímero celofane (celulose regenerada) utilizado neste trabalho é comercial, de espessura 25 μm , visualmente transparente e incolor. Várias técnicas foram utilizadas com o objetivo de se caracterizar a membrana em estudo.

2.1 - POROSIDADE

Uma importante característica do polímero diz respeito a sua porosidade. Se o filme possui microporos, ele pode ser considerado um filme de baixo fluxo, e sua aplicação poderia ser, por exemplo, em hemodiálise. A característica destes filmes é que apresentam um bom transporte difusivo, de moléculas pequenas, e uma baixa permeabilidade hidráulica. Filmes de alto fluxo são aqueles que apresentam bom transporte convectivo de moléculas pequenas e médias e uma alta permeabilidade hidráulica. Sua aplicação poderia ser na hemofiltração. A determinação do tamanho dos poros de um filme fornece ainda uma idéia da cinética que controla o transporte de eletrólito através do polímero, definindo se o mesmo obedece a lei de Fick, ou se o transporte é do tipo anômalo (convectivo + difusivo).

Para medir a porosidade e determinar o diâmetro médio dos poros do celofane, utilizou-se o porosímetro de mercúrio MICROMERITICS PORE SIZE 9310, trabalhando na faixa de 0 a 30000psi. O resultado mostra que o diâmetro médio dos poros encontrados no polímero é de 0,0136 μm , para uma amostra de 25 μm de espessura e 106 mg de massa. A figura II.1 mostra a porcentagem de poros em função do diâmetro. Observa-se que menos de 10% dos poros têm diâmetro da ordem de 2.2 μm , 20% em torno de 12 μm e a grande maioria dos poros têm diâmetro da ordem de 0,01 μm . No apêndice 1 mostra-se as tabelas de pressão e demais parâmetros utilizados para a determinação da porosidade.

CUMULATIVE PORE VOLUME PER GRAM % vs. PORE DIAMETER (micrometers)
Maximum Intrusion = 0,0746 cc/g

Fig. II.1 - Porcentagem de poros da amostra de celofane em função do diâmetro. Faixa de trabalho 0 - 30000psi. Diâmetro médio 0,0136 μm.

2.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para a confirmação do resultado encontrado, em relação ao tamanho de poros, através do porosímetro de mercúrio, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura, usando um microscópio JEOL - JSM - 255 II - SCANNING MICROSCOPE, do laboratório de microscopia eletrônica da METAL LEVE, com aumento de 4500 vezes. Com esta energia, não se observou nenhuma decomposição no polímero.

As amostras do polímero foram mergulhadas em nitrogênio líquido e quebradas, para então serem fixas no suporte metálico. Com este procedimento evita-se danificar a amostra (o que aconteceria se a amostra fosse cortada com tesoura) e tirar conclusões erradas a respeito da microscopia. Nas figuras II.2 a II.5 tem-se as micrografias de amostras de celofane seca (sem condicionamento em água) e hidratada (condicionadas em água destilada por 25 horas). As fotos mostram a superfície e o perfil das membranas. Pode-se observar alguma diferença entre amostras secas e hidratadas, principalmente na foto da superfície do polímero onde, na amostra hidratada, a maior rugosidade sugere um aumento na porosidade do filme. Isto pode ser atribuído ao inchamento do polímero devido à absorção de água. Na figura II.2, o defeito que aparece é consequência da metalização da amostra, quando da preparação para a micrografia e não um defeito inerente ao polímero. A análise do perfil (fig.II.5) também permite constatar o inchamento do polímero hidratado.

Fig. II.2 - Micrografia da superfície do polímero seco - Aumento de 4500 vezes.

Fig. II.3 - Micrografia do perfil do polímero seco - Aumento de 4500 vezes

Fig. II.4 - Micrografia da superfície do polímero hidratado - Aumento de 4500 vezes.

Fig. II.5 - Micrografia do perfil do polímero hidratado - Aumento de 4500 vezes.

A partir dos resultados encontrados com o porosímetro de mercúrio e as microfotos, pode-se concluir que o polímero celofane possui uma estrutura microporosa e pode ser classificada como uma membrana de baixo fluxo.

2.3 - POTENCIAL DE MEMBRANA

As características permeseletivas da membrana podem ser obtidas através da medida da carga fixa em sua estrutura. Para tanto mede-se o potencial de membrana com ajuda de uma célula de concentração, idêntica à utilizada por RUVULO⁽¹⁵⁾, onde o filme é interposto entre os dois compartimentos. Se os dois eletrodos forem reversíveis ao ânion, a diferença de potencial medido entre os dois compartimentos contendo eletrólito 1:1 em concentrações diferentes, é dado pela equação⁽¹⁶⁾

$$E_m = 2 t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (2.1)$$

onde:

E_m é o potencial de membrana; t_+ o número de transporte do cátion; R a constante dos gases; F o Faraday; T a temperatura kelvin e a_i as atividades dos íons.

A partir desta relação, medindo-se o potencial de membrana (E_m) pode-se determinar o número de transporte no polímero e então estimar a sua característica permeseletiva, comparando com os valores do número de transporte em solução. O potencial de membrana foi medido utilizando-se um eletrômetro KEITHLEY Mod. 642 com uma impedância de entrada de $10^{12} \Omega$. De um lado da membrana foi colocado uma solução de cloreto de potássio 0,1 molar e de outro uma solução de cloreto de potássio 1,0 molar.

Sabe-se que a relação entre o número de transporte do cátion (t_+) no polímero e na solução corresponde as seguintes situações:⁽¹⁷⁾

$$\frac{t_+^{(pol)}}{t_+^{(sol)}} = 1$$

Neste caso o polímero não possui cargas fixas.

$$\frac{t_+^{(pol)}}{t_+^{(sol)}} > 1$$

Neste caso tem-se um indicativo da presença de cargas fixas negativas na estrutura do polímero

$$\frac{t_+^{(pol)}}{t_+^{(sol)}} < 1$$

Este resultado indica que o polímero possui cargas fixas positivas.

Na figura II.6 mostra-se a célula de concentração utilizada para a medida do potencial e na tabela 2.1 tem-se o comportamento do potencial de membrana em função do período de imersão. Para a condição de pH neutro, tem-se:

$$t_+ = \frac{E_m}{118,18} \quad (15) \quad (2.2)$$

onde se tem usado $R = 8,31 \text{ J/K.mol}$; $F = 96500 \text{ C/mol}$ e $T = 298\text{K}$. Segundo a literatura⁽¹⁸⁾ t_+ em solução para o cátion potássio é 0,49, o que coincide, dentro do erro experimental, com o valor encontrado neste trabalho utilizando a equação acima. Assim, conclui-se que a membrana de celofane não possui carga fixa em sua estrutura.

Fig. II.6 - Célula de concentração para medida do potencial de membrana.

tempo de imersão (h)	E_m (mV)
0,00	35,7
4,00	51,5
6,00	52,2
22,00	50,8
29,00	51,8

Tabela 2.1 - Variação do potencial de membrana em função do tempo de imersão. Desvio de cada medida $\pm 0,5$.

2.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Com o intuito de verificar a influência da absorção de água na estrutura macromolecular da celulose regenerada, utilizou-se a técnica de espalhamento de raios X com auxílio do aparelho RIGAKU ROTAFLEX - RU 200 - B. A figura II.7 mostra as curvas de espalhamento, comparando um filme de celofane seco e um filme hidratado, o qual ficou condicionado em água destilada por 15 horas. Uma primeira observação indica um deslocamento do pico em torno de $2\theta = 12^\circ$, à esquerda para amostra hidratada e um deslocamento do pico a $2\theta = 21^\circ$, à direita. Segundo Hatakeyama⁽¹⁹⁾, em seu trabalho com celulose regenerada, isto se deve ao fato da cristalinidade do celofane decrescer com a absorção de água.

Um programa de ajuste de curvas pela Lorentziana permite determinar, através da razão entre a área cristalina e a área total, o índice de cristalinidade da amostra. As figuras II.8 e II.9 ilustram as curvas do ajuste, para determinação das áreas das regiões cristalina e amorfa. Tendo em vista que o espalhamento não é a baixo ângulo, não se consideram as áreas abaixo de $2\theta < 5^\circ$. Dessa forma tem-se o grau de cristalinidade (GC) do polímero dado por:

$$GC = \frac{\text{Área da região cristalina}}{\text{Área total}}$$

Fig. II.7 - Curva de difração de Raio X: CE - S100 filme de celofane seco. CE - M100 filme de celofane hidratado.

	Ampl.	Largura	Posição	Área
F ₁	2200	1,3	7,0	2246,24
F ₂	2800	3,2	12,3	7037,18
F ₃	530	2,9	20,0	1207,16
F ₄	1255	4,7	22,0	4632,68
F ₅	440	26,1	37,0	9019,53
F ₆	350	6,5	17,5	1786,78

Fig. II.8 - Ajuste da curva pela Lorentzianas para o polímero seco.

	Ampl.	Largura	Posição	Área
F ₁	2500	3,2	11,6	6283,20
F ₂	440	3,2	19,9	1105,84
F ₃	1000	4,7	21,9	3691,38
F ₄	405	26,1	32,0	8302,07
F ₅	5000	3,0	5,0	11781,00

Fig. II.9 - Ajuste da curva pela Lorentzianas - Polímero hidratado

Fazendo os cálculos para a determinação do grau de cristalinidade dos filmes seco e hidratado tem-se:

$$GC_{\text{seco}} = 62\%$$

$$GC_{\text{hidratado}} = 57\%$$

Embora o índice de cristalinidade não tenha sido muito diferente, nota-se que os picos cristalinos do polímero seco têm suas áreas maiores que os correspondentes picos no polímero hidratado, o que está de acordo com o resultado apresentado por Hatakeyama. A parte amorfa também apresenta uma diferença, indicando uma mudança estrutural nesta fase conforme sugere Takizawa⁽³⁰⁾, em seu trabalho com poli(vinil álcool).

2.5 - ESPECTROSCOPIA INFRA-VERMELHO

A espectroscopia infra-vermelho fornece informações sobre os níveis de energia rotacional e vibracional das espécies, com base no estudo da luz transmitida através do filme, após absorção. A figura II.10 mostra o espectro de um filme de celofane seco obtido com um aparelho 55XC FT - IR SPECTROMETER - NICOLET. Devido a grande quantidade de ligações O-H no polímero, o espectro registrado foi atenuado. Na figura II.11 tem-se o espectro, também atenuado, do celofane hidratado (condicionado em água destilada por 20 h.). O que se observa é um aumento considerável do pico na região $3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, ficando as demais regiões praticamente inalteradas. As figuras II.12 e II.13 apresentam uma ampliação da região $3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$. Observa-se o deslocamento de alguns picos e o aparecimento de outros, mas a forte absorção na região do infra-vermelho pela água, não permite nenhuma conclusão a respeito da mudança na estrutura cristalina, devido a água absorvida, muito embora observe-se alguma modificação na região de água ligada (3200 cm^{-1}).

Fig. II.10 - Espectro do polímero celofane seco. Resolução 4 cm^{-1}

Fig. II.11 - Espectro do polímero celofane hidratado. Resolução 4 cm^{-1}

Fig. II.12 - Espectro expandido da região 3100 - 3500 cm^{-1} .
Polímero seco

Fig. II.13 - Espectro expandido da região 3100 - 3500 cm^{-1} .
Polímero hidratado

A tabela abaixo mostra as principais bandas de absorção do filme de celofane, no espectro do infra-vermelho e os possíveis significados dos mesmos.

Posição da banda (cm^{-1})	Significado
3990	Estiramento C - O ; CH e CH_2
3125 - 3660	Estiramento O - H livre e ligado
2880	Estiramento CH
1730 - 1740	Estiramento C - O
1640.....	Estiramento O-H
1440	Curvatura OH no plano
1370	Curvatura CH
1320	Curvatura OH no plano
1025	Estiramento C - O

2.6 - ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA (TGA)

As técnicas de análise térmica tem sido usadas largamente nos últimos anos, devido à sua sensibilidade, rapidez e precisão, além de fornecer várias informações sobre a amostra em estudo. A instrumentação é sofisticada, versátil e de fácil uso. As técnicas básicas de análise térmica envolvem medidas de propriedades físicas em função da temperatura.

Na análise termogravimétrica mede-se a variação da massa da amostra em função da temperatura. A temperatura é aumentada numa razão linear. Utilizou-se um analisador termogravimétrico Du Pont Instruments Mod. 951, que consiste de uma balança com aquecimento. A amostra hidratada é colocada na balança, determinando-se a massa da amostra. Depois, eleva-se a temperatura no sistema numa razão constante, e mede-se a variação percentual da massa da amostra em função da temperatura. Segundo Katherine⁽²⁰⁾ a água absorvida pelo polímero que se encontra livre sairá antes da água que se encontra ligada, produzindo uma discontinuidade no registro.

Na figura II.14 tem-se o resultado encontrado para o celofane. A amostra ficou condicionada em água destilada por aproximadamente 20 horas, absorvendo 64% de água (determinado numa balança analítica). A amostra foi retirada da água, seca superficialmente entre duas folhas de papel filtro e colocada no analisador. A temperatura foi variada numa taxa de 10°C/min.

Fig.II.14 - Variação percentual de massa do celofane em função da temperatura.

No experimento retirou-se 46% de água do polímero e a ausência de uma mudança brusca na inclinação da curva indica que a água está fracamente ligada ao polímero. No manuseio da amostra, para a realização da medida termogravimétrica pode ocorrer perdas de humidade pelo polímero, o que justifica a diferença entre a percentagem absorvida e a percentagem retirada. Esta perda de água pelo polímero, durante o manuseio, foi constatado outras vezes.

CAPÍTULO III

ÁGUA EM POLÍMEROS

3.1 - INTRODUÇÃO

Os estudos existentes em sistemas filme-água visam, geralmente, a verificação da existência de capilares ou poros onde a água poderia se localizar. Uma técnica utilizada é a de absorção gasosa, a qual permite determinar o volume de gás que é absorvido sobre a superfície de um filme polimérico com área conhecida. Conhecendo-se o volume ocupado por um átomo do gás, pode-se determinar o número de átomos absorvidos sobre a superfície e consequentemente a área ocupada pelo gás. Caso a área ocupada resulte maior que a área geométrica, tem-se a indicação da existência de irregularidades que podem ser os poros.

Outra técnica para o estudo de sistemas filme-água é a medida da permeabilidade da água. Segundo Payne⁽²¹⁾, todo líquido atravessa um polímero não poroso em um certo grau, devido a solubilidade mútua do líquido e do polímero ou devido à interação entre ambos. Este resultado descrito por Payne indica que o mecanismo de transporte é complexo e não deve ser único, razão pela qual os fenômenos básicos de absorção e penetração não estão ainda completamente explicados.

De acordo com Valko⁽²²⁾ existem duas possibilidades de interação filme-água. Uma delas considera o contato com a fase vapor, onde ocorre a sorção sobre a superfície do filme, seguida de uma condensação nos espaços inter-supermacromoleculares fortemente dependente da polaridade relativa do sistema polímero-penetrante. A segunda considera o contato direto com a água já na fase líquida. Neste caso, a solubilidade mútua e o grau de porosidade do polímero são os fatores limitantes da interação filme-água.

Uma idéia complementar diz respeito à pressão de embebição⁽²³⁾, isto é, a pressão que a água exerce sobre o polímero, o qual, por distensão de sua estrutura pode formar uma

estrutura microporosa em filmes que não contenham poros próprios. Nos filmes que possuem poros, a tendência é aumentar a porosidade do polímero.

Devido a interação água-polímero, os coeficientes de permeação (P_v), de solubilidade (S_v) e de difusão (D_v) dependem da atividade da água presente. O aumento de D_v com a concentração é característica nos filmes hidrofóbicos. O fato é que quando a quantidade de água é relativamente pequena, em filmes hidrofílicos, as moléculas de água interagem facilmente com os grupos polares do polímero, formando ligações do tipo ponte de hidrogênio⁽²⁴⁾. Esta ligação água-polímero debilita as ligações entre as cadeias moleculares, aumentando a mobilidade das mesmas e aumentando também o volume livre. Como consequência, a mobilidade da água seria facilitada, aumentando o valor de D_v com o aumento da concentração de água no polímero.

A justificativa para a redução de D_v com a concentração de água nos filmes hidrofóbicos é que nestes polímeros a interação água-água é maior do que a interação água-polímero, o que induz a formação de clusters de água imóvel⁽²⁴⁾. Dessa forma, a mobilidade de água é, evidentemente, reduzida.

Medidas de absorção de água pelo polímero permitem a determinação da cinética que controla o transporte de água através do filme, isto é, pode-se através do estudo do ganho de peso fracional (W) do polímero em função do tempo, estimar se o transporte é puramente difusivo, ou do tipo caso II (convectivo), ou ainda do tipo anômalo (convectivo + difusivo).

De acordo com Alfrey⁽²⁵⁾ o transporte é dito puramente difusivo se o ganho de peso fracional (W) é proporcional à raiz quadrada do tempo ($t^{-1/2}$); transporte do tipo caso II é aquele em que o ganho de peso é proporcional ao tempo. Já no transporte anômalo o ganho de peso é proporcional ao tempo elevado a uma potência n (t^n), com $1/2 < n < 1$.

Além da determinação da cinética de absorção, pode-se determinar o volume de água no interior da matriz

polimérica, que é um dado muito importante para se entender os fenômenos de transporte através dos polímeros.

3.2 - EXPERIMENTAL

Os filmes de celofane comercial, com 25 μm de espessura, foram cortados com um vazador de aço inox, na forma de discos, com diâmetro de 2,9 cm. Com réplicas de 4 amostras, permaneceram imersos em soluções de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl) nas concentrações: 0,067M; 0,134M; 0,201M; 0,268M; 0,402M e 0,536M. Foram imersos também em soluções de cloreto de lítio (LiCl) nas concentrações: 0,059M; 0,118M; 0,236M; 0,354M e 0,472M.

O condicionamento foi feito em frascos fechados com volume de 100 ml, por um período superior a 30 dias, à temperatura ambiente. Após o período de imersão, determinado com base em testes prévios, quando a massa do filme mais penetrante já não varia, os filmes foram lavados superficialmente com jatos de água destilada e secos em 2 folhas de papel-filtro, previamente umedecidos com água destilada. Para secar os filmes entre as folhas de papel-filtro, tomou-se o cuidado de não apertar o filme, procurando secá-lo apenas superficialmente. A seguir, com auxílio de uma balança analítica METTLER Mod. H21, determinou-se o que foi denominado massa do filme úmido (m_u).

A massa do filme seco (m_s) foi obtida colocando-se os filmes úmidos num dessecador sob vácuo, na presença de sílica-gel, e depois deixados em estufa a 70°C por um período de 30 horas. A perda de massa em função do tempo foi acompanhada. A figura III.1 mostra a variação da massa em função do tempo para duas membranas de celofane. Para se evitar a influência da umidade ambiente, os filmes eram retirados da estufa e colocados rapidamente na balança, a qual era fechada e continha, em seu compartimento de pesagem, sílica-gel.

Nota-se uma diminuição de massa acentuada nas primeiras horas, atingindo depois de 30 horas uma constância da

mesma. Daí se tomar o valor da massa do filme seco como sendo após 30 horas de secagem. A porcentagem de água no filme foi calculada através da equação:

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{m_u - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Fig.III.1 - Acompanhamento da variação da massa de membranas de celofane em estufa a 70°C, após prévia permanência em dessecador a vácuo na presença de sílica-gel. o filme 1; filme 2.

3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A porcentagem de água no interior do polímero permite determinar o volume de água na estrutura polimérica e com isto será possível determinar a concentração interna de sal. Fez-se, também, um acompanhamento do ganho de peso do filme em função do tempo de imersão nas soluções citadas anteriormente. As figuras a seguir mostram o resultado obtido para a absorção de água pelo polímero celofane comercial, nas diversas soluções de imersão.

Fig. III.2 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,067M de NaCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.3 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,134M de NaCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.4 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,201M de NaCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.5 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,268M de NaCl - Réplicas de 4 amostras

Fig. III.6 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,402M de NaCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.7 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,536M de NaCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.8 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,067M de KCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.9 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,134M de KCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.10 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,201M de KCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.11 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,268M de KCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.12 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,402M de KCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.13 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,536M de KCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.14 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,059M de LiCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.15 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,118M de LiCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.16 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,236M de LiCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.17 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,354M de LiCl - Réplicas de 4 amostras.

Fig. III.18 - Porcentagem de água absorvida em função do tempo de imersão. Solução 0,472M de LiCl - Réplicas de 4 amostras.

Todos os resultados de absorção de água indicam que o penetrante é rapidamente absorvido pelo polímero e que grande quantidade de água entra na matriz, provocando um inchamento na mesma. Dado a grande quantidade de água, o celofane é considerado um hidrogel. A diminuição da porcentagem de água absorvida com o aumento da concentração de sal na solução de imersão é devido à redução da pressão de embebição, o que acarreta menor inchamento da matriz polimérica, o que implica num volume livre menor. Este resultado está de acordo com o que descreveu Perera⁽²⁴⁾ sobre a dependencia da permeabilidade, difusividade e solubilidade com a atividade da água.

Com base no comportamento da água absorvida em polímeros hidrofílicos, podem ser identificados, segundo Woessner⁽²⁶⁾ e Yano⁽²⁷⁾, 3 regiões distintas:

REGIÃO 1 - *Algumas moléculas de água são absorvidas por grupos hidrofílicos e uma monocamada de moléculas de água é formada. Nesta região o movimento da água é restrita pelos grupos hidrofílicos.*

REGIÃO 2 - *Uma multicamada de moléculas de água é formada em torno do polímero hidrofílico. Nesta região a água quebra ligações de hidrogênio intra ou intermoleculares na fase amorfa. A água absorvida é considerada água ligada e seu movimento é afetado pela água ao redor de grupos hidrofílicos⁽²⁸⁾.*

REGIÃO 3 - *Moléculas de água são absorvidas no polímero como água livre, e o seu movimento não é afetado pelas moléculas do polímero. Nesta região, polímeros hidrofílicos são plastificados pela água e o movimento molecular do polímero é ativado. O conteúdo de água para formar água livre depende do tipo e do número de grupos hidrofílicos, do peso molecular e da cristalinidade do polímero⁽²⁹⁾.*

Takizawa⁽³⁰⁾ e colaboradores acreditam que os polímeros regenerados da celulose possuem uma fase intermediária entre as fases amorfa e cristalina e que a água é absorvida primeiramente numa região onde as forças intermoleculares são

fracas (orientadas randomicamente) e prossegue para uma fase intermediária altamente orientada. Como as moléculas de celulose formam fortes ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, as mudanças estruturais, devido a água absorvida, podem ocorrer ou na fase amorfa ou na fase intermediária. Acredita-se que a fase intermediária seja bastante densa mas não forma uma região cristalina.

Neste trabalho, postula-se que a água absorvida pelo polímero celofane é, em sua maior parte, do tipo água livre e que o restante se encontra fracamente ligada ao polímero. Esta conclusão baseia-se nas análises termogravimétricas, onde a perda de água em função da temperatura não mostra nenhuma mudança brusca.

Ainda com relação à absorção de água pelo celofane, a figura abaixo mostra o ganho fracional de peso em função do tempo, para o início da sorção.

Fig. III.19 - Ganho de peso do celofane em função do tempo de imersão numa solução de NaCl 0,268M.

Vários trabalhos foram realizados para determinar a cinética de transporte que controla a absorção do penetrante em filmes poliméricos^(31,32,33,34). Em geral o transporte através de polímeros é do tipo anômalo, o que está de acordo com o resultado obtido com o celofane, sendo que a proporcionalidade do ganho de peso com o tempo é t^n , com $n = 0,8$.

CAPÍTULO IV

TRANSPORTE IÔNICO EM POLÍMEROS

4.1 - INTRODUÇÃO

Os fenômenos de transporte iônico em filmes poliméricos tem sido estudados por medidas de resistência⁽³⁵⁾; por medidas de capacitância⁽³⁶⁾; por medidas de fluxo, seguidas por medidas de condutividade⁽³⁷⁾ ou por técnicas que utilizam os radiotraçadores⁽³⁸⁾. Qualquer que seja o método empregado, o conhecimento de características como a permeabilidade são fatores determinantes no desempenho do polímero, uma vez que a condução iônica no filme assegura a conexão elétrica entre as áreas anódica e catódica.

Os estudos dos fenômenos de transporte iônico dependem muito da condição do filme. Murray⁽³⁹⁾ descreve a existência de um fluxo contínuo e constante a partir do início do experimento em filmes de acetato de celulose. Já em filmes de epoxi-poliâmida, sem pré-condicionamento, a constância do fluxo só é alcançada após dias de experimento. O tempo para se atingir a constância do fluxo depende da composição do polímero (relação resina-agente curante). No caso da epoxi-poliâmida a redução no tempo para atingir a constância do fluxo está relacionado com o excesso de poliâmida. Este excesso provoca o aparecimento de grupos amidas livres que interagem fortemente com as espécies aquosas. Estes sítios polares atraem os íons, enfraquecendo as ligações das cadeias poliméricas, tornando os segmentos poliméricos mais flexíveis. Este fenômeno, chamado plastificação, é progressivo, o que aumenta o fluxo com o tempo. O tempo para se atingir o estado estacionário se torna longo quando, segundo Murray, ocorre a formação de clusters entre as moléculas de água no filme.

É consenso entre os pesquisadores que valores baixos para o fluxo de íons caracterizam sistemas poliméricos

hidrofóbicos (fração de água menor que 0,1). Dessa forma explica-se o alto grau de difusão iônica nos filmes de celulose em geral, pois nestes a fração de água é bastante elevada.

Outro fenômeno importante é a absorção de íons em filmes. O conhecimento da concentração interna de íons permite a determinação, de acordo com Yasuda⁽⁴⁰⁾, do coeficiente de partição (k_i). Além disso, pode-se ter uma avaliação da possibilidade da formação de pares iônicos no interior do filme. O modelo de Debye-Hückel⁽⁴¹⁾, de soluções eletrolíticas, considera que os íons ficam num movimento randômico. Um íon positivo é envolvido por uma nuvem iônica de carga negativa. Uma possibilidade prevista por Bjerrum⁽⁴²⁾ é que um íon negativo na nuvem iônica poderia chegar perto o suficiente do íon central positivo, de tal forma que o campo coulombiano entre as cargas de sinal oposto seria maior que a energia térmica translacional e estaria formado o par iônico. Estes pares iônicos formam um dipolo com carga total nula.

A probabilidade de ocorrer a formação de pares iônicos depende da distância entre os íons positivo e negativo, conforme figura IV.1 abaixo.

Fig.IV.1 - Representação esquemática da formação do par iônico segundo Bjerrum.

O valor de b , distância mínima para a formação do par iônico, é dado por:

$$b = \frac{z_+ z_- e^2}{2\epsilon kT} \quad (4.1)$$

e_0 : carga elementar; k : constante de Boltzman; T : temperatura Kelvin e ϵ a constante dielétrica do meio. A dependência da distância para a formação do par iônico implica numa dependência com a concentração do eletrólito na solução. Outro fator de influência na probabilidade de formação do par iônico é a constante dielétrica do meio. Experiências mostram que a possibilidade de formação de pares iônicos, em solução, aumenta muito quando o solvente tem baixa constante dielétrica⁽⁴¹⁾.

4.2 - ABSORÇÃO/DESSORÇÃO DE SAL

Para se determinar o conteúdo de sal no interior do polímero realizaram-se medidas de absorção/dessorção de sal. O conhecimento da concentração interna de sal permite uma avaliação acerca da possibilidade da formação de pares iônicos. A figura IV.2 mostra o sistema experimental utilizado para este estudo.

Fig. IV.2 - Foto do sistema experimental para estudo da absorção/dessorção de sal no polímero celofane.

Filmes circulares de 2,9 cm de diâmetro e 25 μm de espessura, em réplicas de 3 amostras, foram imersos nas soluções de cloreto de sódio (P.A. da Reagen), cloreto de potássio (P.A. da Merk) e cloreto de lítio (P.A. da Reagen) nas diversas concentrações citadas anteriormente (cap. III), por um período de 40 dias, à temperatura ambiente. Testes prévios indicaram que este período é suficiente para a total absorção de sal pelo polímero. Após este período de imersão, as membranas foram retiradas da solução, lavadas superficialmente com água deionizada e secos entre duas folhas de papel filtro, umedecidas com água deionizada. Em continuação as membranas foram mergulhadas em 100 ml de água pura para extração do sal absorvido.

O agitador magnético - MARCONI MOD. TE 085 - que se vê na figura IV.2, mantém uma agitação contínua na solução de dessorção, garantindo a homogeneidade da mesma. O magneto, como mostra a figura IV.3, ficou separado da membrana, no fundo da célula de extração, através de uma placa de acrílico contendo vários furos. Esta separação permite a agitação contínua da solução sem romper a membrana.

O conteúdo de sal dessorvido foi determinado através da medida do incremento da condutividade da solução, o que foi feito com auxílio de um condutivímetro DIGIMED MOD. CD 20, cuja célula de condutividade utilizada, de platina platinizada, tinha uma constante de $1,0 \text{ cm}^{-1}$. Conhecendo-se o conteúdo de sal dessorvido e o volume de água no interior do polímero, pode-se determinar a concentração iônica na matriz polimérica.

4.2.1 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

As figuras a seguir mostram a evolução da condutividade da solução de dessorção em função do tempo, para os diversos sais e concentrações utilizados. O grau de agitação tem papel relevante na medida da condutividade da solução de dessorção. Alguns saltos no valor da condutividade se devem a uma maior agitação no volume de dessorção. Se a agitação não é suficiente para homogeneizar a solução tem-se uma tendência a estabilização da condutividade antes do valor de equilíbrio. O

valor real de equilíbrio é atingido quando todo sal é dessorvido.

Fig. IV.3 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,067M NaCl.

Fig. IV.4 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,134M de NaCl.

Fig. IV.5 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,201M de NaCl.

Fig. IV.6 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,268M de NaCl.

Fig. IV.7 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,402M de NaCl.

Fig. IV.8 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,536M de NaCl.

Fig. IV.9 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,067M de KCl.

Fig. IV.10 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,134M de KCl.

Fig. IV.11 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,201M de KCl.

Fig. IV.12 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,268M de KCl.

Fig. IV.13 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,402M de KCl.

Fig. IV.14 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,536M de KCl.

Fig. IV.15 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,059M de LiCl.

Fig. IV.16 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,118M de LiCl.

Fig. IV.17 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,236M de LiCl.

Fig. IV.18 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,354M de LiCl.

Fig. IV.19 - Condutividade do volume de dessorção em função do tempo. Volume de dessorção 100 ml. Solução 0,472M de LiCl.

Para todos os sais utilizados nota-se que a dessorção é bastante lenta. Isto pode ser interpretado como sendo devido a grande quantidade de água no interior do filme, o que faz com que a solubilidade do sal no interior do filme não seja tão diferente de sua solubilidade em solução. Um fato a ser evidenciado é que o íon de menor raio iônico é mais absorvido pelo polímero celofane, indicando uma relação entre a absorção e o grau de solvatação do íon.

A concentração de sal no interior do filme é obtida com auxílio de uma curva padrão de condutividade como as ilustradas abaixo.

Fig. IV.20 - Curva padrão de condutividade para o cloreto de sódio.

Fig. IV.21 - Curva padrão de condutividade para o cloreto de potássio.

Fig. IV.22 - Curva padrão de condutividade para o cloreto de lítio.

As tabelas 4.1 , 4.2 e 4.3 mostram a concentração interna de sal no interior do polímero celofane. Pelos resultados encontrados, observa-se que a concentração interna não é suficientemente grande para possibilitar a formação de pares iônicos, segundo literatura⁽⁴³⁾. Para o cálculo do volume de água no interior do polímero considerou-se 17 ml de água por mol no interior do polímero⁽⁴⁴⁾, o que dá uma densidade $\rho = 1,06 \text{ g/cm}^3$ para a água. Então:

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (4.2)$$

onde se considerou desprezível a massa de eletrólito em comparação à massa de água no interior do polímero.

$C_{ext} \text{ (MD)}$	$C_{int} \text{ (MD)}$	$V_{H_2O}^f \text{ (l)}$
0,067	0,017	$14,3 \cdot 10^{-6}$
0,134	0,033	$14,5 \cdot 10^{-6}$
0,201	0,067	$14,3 \cdot 10^{-6}$
0,268	0,085	$14,2 \cdot 10^{-6}$
0,402	0,100	$13,9 \cdot 10^{-6}$
0,536	0,130	$13,5 \cdot 10^{-6}$

Tabela 4.1 - Concentração de NaCl na solução interna ao polímero em função da concentração da solução externa. $V_{H_2O}^f$ é o volume de água no interior do polímero.

$C_{ext} \text{ (MD)}$	$C_{int} \text{ (MD)}$	$V_{H_2O}^f \text{ (l)}$
0,067	0,018	$14,7 \cdot 10^{-6}$
0,134	0,029	$14,5 \cdot 10^{-6}$
0,201	0,070	$14,3 \cdot 10^{-6}$
0,268	0,092	$14,2 \cdot 10^{-6}$
0,402	0,100	$13,8 \cdot 10^{-6}$
0,536	0,120	$13,4 \cdot 10^{-6}$

Tabela 4.2 - Concentração de KCl na solução interna ao polímero em função da concentração da solução externa. $V_{H_2O}^f$ é o volume de água no interior do polímero.

C_{ext} (M)	C_{int} (M)	$V_{H_2O}^f$ (l)
0,059	0,05	$17,1 \cdot 10^{-6}$
0,118	0,13	$16,6 \cdot 10^{-6}$
0,236	0,16	$16,1 \cdot 10^{-6}$
0,354	0,26	$15,8 \cdot 10^{-6}$
0,472	0,41	$15,7 \cdot 10^{-6}$

Tabela 4.3 - Concentração de LiCl na solução interna ao polímero em função da concentração da solução externa. $V_{H_2O}^f$ é o volume de água no interior do polímero.

Para o cálculo da concentração interna utilizou-se a equação:

$$C_{int} = \frac{C_{des.} \times P.M \times V_{ext}}{V_{H_2O}^f}$$

onde: C_{des} concentração obtida através da dessorção; P.M. peso molecular do sal; V_{ext} é o volume de extração.

As tabelas acima indicam que, dentro do erro experimental, os íons de menor raio iônico são mais absorvidos, obedecendo a ordem $Li^+ > Na^+ > K^+$.

4.3 - RESISTENCIA À MIGRAÇÃO IÔNICA

Outro fator importante a ser considerado no estudo do transporte iônico, através de filmes poliméricos, é o comportamento da resistência à migração iônica em função da concentração de eletrólito na solução. Além disso, como o objetivo deste trabalho é verificar a influencia que uma deformação aplicada ao polímero pode ter sobre o transporte iônico, realizaram-se medidas da resistência do polímero em função da concentração de eletrólito com filme livre (sem deformação) e filme sob ação de uma deformação aplicada senoidalmente.

Na figura IV.23 mostra-se o sistema utilizado para a medida de resistência do polímero à migração iônica, em corrente contínua. Pelo fato da corrente que passa pelo polímero ser pequena, pode-se considerar que os eletrodos não são polarizados e as medidas em corrente contínua podem ser considerados. Como pode ser visto, a célula é dividida em 2 compartimentos, permitindo a fixação do polímero no meio como um diafragma. O circuito é completado com dois eletrodos de platina, que são imersos na solução de cada compartimento. O esquema elétrico é mostrado abaixo.

Medidas da resistência da solução (R_s) na célula sem o filme e da célula com o filme (R_{s+sf}), indicam que a resistência da solução ($10^3 \Omega$) é muito menor que a resistência do filme ($10^6 \Omega$), de forma que a resistência da solução pode ser desprezada e $R_{s+sf} = R_f$, isto é, a resistência equivalente é a resistência do filme.

A diferença de potencial escolhida para a medida da resistência do filme foi de 1,0 volt, uma vez que, em experiência prévia, obteve-se uma linearidade entre o potencial aplicado e a corrente até valores acima de 1,0 V.

A deformação senoidal foi aplicada ao filme através de um transdutor eletromagnético (TR) acoplado ao filme de látex que veda a extremidade externa da célula (fig.IV.23). Dessa forma considera-se a água como um fluido incompressível e as oscilações verticais (nas entradas e saídas de líquido) desprezíveis, tal que a deformação sofrida pelo filme de látex seja transmitida totalmente ao polímero celofane. Os dados de resistência à migração iônica em função da concentração do eletrólito foram obtidas com auxílio de um fonte de tensão (0 - 3V) e um microamperímetro. Para controlar a temperatura da solução durante a medida da corrente, utilizou-se um termopar cobre-constantan e verificou-se que a temperatura se manteve constante.

Fig. IV 23 - Esquema do sistema de medida da resistência à migração iônica em filmes de celofane.

Na figura IV.24 tem-se a variação da resistência à migração iônica do polímero celofane, livre e deformado, para o sal cloreto de sódio (NaCl). Observa-se que a resistência diminui para concentrações próximas a 1,0 M quando o polímero não sofre deformação. Quando a deformação é aplicada, a redução da resistência ocorre para concentração menor, aproximadamente em 0,25 M. Nas figuras IV.25 e IV.26, apresenta-se os resultados para o cloreto de potássio e cloreto de lítio respectivamente. Para todos os 3 sais utilizados, observa-se que quando o polímero sofre deformação, a resistência diminui para concentrações menores do que quando não é deformado.

Fig. IV.24 - Variação da resistência à migração iônica do filme de celofane, em função da concentração. Filmes livres (*) e deformados. (Δ) Solução de cloreto de sódio.

Fig. IV.25 - Variação da resistência à migração iônica do filme de celofane em função da concentração. Filmes livres (*) e deformados (Δ). Solução de cloreto de potássio.

Fig. IV.26 - Variação da resistência à migração iônica do filme de celofane em função da concentração. Filmes livres (*) e deformados (Δ). Solução de cloreto de lítio.

Este resultado evidencia que o aumento da concentração de eletrólito favorece a mobilidade do íon no interior da matriz, pelo fato de que um maior número de íons consegue maior número de água para hidratação, diminuindo a resistência à migração iônica. Já a deformação parece influenciar as ligações água-polímero aumentando o conteúdo de água livre, o que, conseqüentemente, aumenta o fluxo através do polímero.

4.4 - TRANSPORTE DE SAL.

A difusão de íons através de polímeros derivados da celulose tem sido estudada por vários pesquisadores. Gadd⁽⁴⁵⁾ sugere que a difusão de eletrólitos do tipo MCl depende do tamanho do cátion hidratado, e ocorre através de canais cheios de água. Estes canais têm 3 características importantes:

- Existem grupos hidroxilas apontando em direção ao centro do canal e, claro, cada ligação O-H será polarizada devido a grande eletronegatividade do átomo de oxigênio e o par de elétrons solitário associado a ele.
- A água com ponte de hidrogênio se ligará às hidroxilas do polímero e subsequentemente mais água se ligará a estas já coordenadas.
- Se o canal é suficientemente grande, ele será ocupado com água que não estará ligada mas estará contida no poro pela atração capilar.

A representação abaixo dá uma visão de como estaria o poro num polímero segundo Gadd.

a

b

a) Diagrama esquemático de uma seção transversal de um poro num celulose. b) Camada de água com ponte de hidrogênio ligada ao polímero.

Um estudo do coeficiente de difusão, coeficiente de distribuição e coeficiente de permeabilidade, usando a teoria de volume livre, foi realizado por Yasuda e colaboradores⁽⁴⁶⁾. Considerando que o soluto permeia somente através do sistema polímero/diluyente, onde o diluyente é também o solvente do soluto em estudo, encontraram que o coeficiente de difusão varia exponencialmente com a mudança de $1/H$, sendo H a fração volumétrica do diluyente, a qual é expressa pela hidratação do polímero.

Rosenbaum⁽⁴⁷⁾ por sua vez, usando a técnica de radiotraçadores, observou que membranas de acetato de celulose apresentam permeabilidade seletiva para água e cloreto de sódio. Além disso observou que diminuindo o conteúdo de acetil ocorria um aumento no coeficiente de difusão, o que evidencia que o conteúdo de água é um fator predominante no comportamento do polímero em relação à permeação.

Vários outros trabalhos foram realizados acerca do transporte iônico em polímeros, visto que o completo entendimento dos fenômenos envolvidos permite proposições para novas aplicações

ou ainda proposições para mudanças na estrutura polimérica para se conseguir o material com as propriedades desejadas. Este trabalho procura identificar o papel da deformação mecânica, aplicada ao polímero, nos parâmetros fluxo e permeabilidade, pois estes dois parâmetros têm influencia direta no sinal piezoelétrico que resulta da modulação da mobilidade iônica.

A figura IV.27 ilustra o sistema de medida do fluxo de sal através do polímero celofane. A célula utilizada é a mesma da figura IV.23. De um lado do polímero foi colocado uma solução salina e de outro lado colocou-se água pura. O incremento na condutividade da água foi monitorado, por um condutivímetro DIGIMED MOD. CD 20, em função do tempo. Para impedir a formação de camadas de carga adjacentes à superfície do filme, a solução foi agitada continuamente por uma bomba peristáltica com velocidade de bombeamento de 9 ml/min'.

Fig. IV.27 - Esquema para medida do fluxo de sal através do polímero

Para aplicar a deformação senoidal ao filme de celofane, recorreu-se novamente ao transdutor eletromagnético, que foi acoplado no lado da água pura em contato com o látex que veda a célula. O fluxo de sal em função do tempo é obtido através do gráfico concentração versus tempo, sendo a tangente à curva quando se atinge o estado estacionário. A concentração de sal que atravessa o polímero é obtida através da curva padrão de condutividade. Matematicamente tem-se:

$$J = \frac{\Delta C}{A \Delta t} \quad (4.3)$$

onde: J é o fluxo, ΔC o gradiente de concentração, A a área do filme e Δt o tempo.

A permeabilidade (P) do polímero está relacionada com o fluxo (J) e com a concentração (C_{ext}) através da espessura (l) do filme. Assim,

$$P = \frac{J \cdot l}{C_{ext}} \quad (4.4)$$

As figuras IV.28 a IV.33 mostram a variação da concentração de cloreto de sódio (NaCl) no lado da água pura, em função do tempo. Aqui também utilizaram-se as soluções nas diversas concentrações citadas anteriormente. Em cada figura apresenta-se a evolução do transporte de sal para filmes não deformados e para filmes deformados, para facilitar a comparação.

Fig.IV.28 - Fluxo de NaCl em função do tempo. Conc. 0,067M. Δ polímero com deformação, * polímero sem deformação.

Fig.IV29 - Fluxo de NaCl em função do tempo. Conc. 0,134M. Δ polímero deformado, * polímero não deformado.

Fig.IV.30 - Fluxo de NaCl em função do tempo. Conc. 0,201M. Δ polímero deformado. * polímero não deformado.

Fig.IV.31 - Fluxo de NaCl em função do tempo. Conc. 0,268M. Δ polímero com deformação, * polímero não deformado.

Fig.IV.32 - Fluxo de NaCl em função do tempo. Conc. 0,402M. Δ polímero com deformação, * polímero sem deformação.

Fig.IV.33 - Fluxo de NaCl em função do tempo. Conc. 0,536M. Δ polímero com deformação, * polímero sem deformação.

Fig.IV.34 - Fluxo de KCl em função do tempo. Conc. 0,067M. Δ polímero deformado. * polímero não deformado.

Fig.IV.35 - Fluxo de KCl em função do tempo. Conc. 0,134M. Δ polímero deformado. * polímero não deformado.

Fig.IV.36 - Fluxo de KCl em função do tempo. Conc. 0,201M. Δ polímero deformado. * polímero não deformado.

Fig.IV.37 - Fluxo de KCl em função do tempo. Conc. 0,268M. Δ polímero deformado. * polímero não deformado.

Fig.IV.38 - Fluxo de KCl em função do tempo. Conc. 0,402M. Δ polímero deformado. * polímero não deformado.

Fig.IV.39 - Fluxo de KCl em função do tempo. Conc. 0,536M. Δ polímero deformado. * polímero não deformado.

Fig.IV.40 - Fluxo de LiCl em função do tempo. Conc. 0,059M. Δ polímero deformado. * polímero não deformado.

Fig.IV.41 - Fluxo de LiCl em função do tempo. Conc. 0,118M. Δ polímero deformado. * polímero não deformado.

Fig.IV.42 - Fluxo de LiCl em função do tempo. Conc. 0,236M. Δ polímero deformado. * polímero não deformado.

Fig. IV.43 - Fluxo de LiCl em função do tempo. Conc. 0,354M. Δ polímero com deformação, * polímero sem deformação.

Fig.IV.44 - Fluxo de LiCl em função do tempo. Conc. 0.472M. Δ polímero deformado. * polímero não deformado.

O fluxo de sal através do polímero celofane é obtido no gráfico de concentração versus tempo (tangente à curva), no regime estacionário. Dos resultados apresentados observa-se que o tempo para o sistema atingir o estado estacionário torna-se menor à medida que a concentração da solução aumenta. Para uma mesma concentração, este tempo é menor quando o filme é deformado. O fluxo também aumenta, para todos os sais, quando se aplica uma deformação ao filme. Este resultado é uma indicação de que a deformação altera a porosidade do polímero e concorda com resultados encontrados na literatura⁽⁴⁸⁾. Esta alteração na porosidade aumenta a permeabilidade do filme.

O aumento na permeabilidade (P) do celofane com a deformação pode ser comprovado, calculando-se a permeabilidade através da equação (4.4). As figuras IV.45, IV.46 e IV.47 mostram a permeabilidade das membranas, deformadas e não deformadas, em função da concentração de cloreto de sódio, cloreto de potássio e cloreto de lítio, respectivamente.

Fig.IV.45 - Permeabilidade do celofane em função da concentração de NaCl. Δ filme deformado. * filme não deformado.

Fig.IV.46 - Permeabilidade do celofane em função da concentração de KCl. Δ filme deformado. * filme não deformado.

Fig. IV.47 - Permeabilidade do celofane em função da concentração de LiCl. Δ filme deformado. * filme não deformado.

Segundo Yasuda e colaboradores⁽⁴⁹⁾, que trabalharam com polietileno e polipropileno, o aumento na permeabilidade com a mudança nas dimensões do polímero, sob deformação, pode resultar da mudança no coeficiente de difusão D ou na solubilidade S . Ainda segundo Yasuda a variação na solubilidade pode ser escrita:

$$\frac{S}{S_0} = 1 + 0,015 \frac{\Delta A}{A_0} \quad (4.5)$$

Sendo que para o grau de deformação utilizado neste trabalho ($\Delta A/A_0 = 10^{-4} \text{ m/m}$)⁽⁵⁰⁾, não se determinaria qualquer alteração na solubilidade. Aqui S_0 é a solubilidade do filme sem deformação; S a solubilidade do filme com deformação e $\Delta A/A_0$ a razão de deformação.

Com base na teoria de volume livre, o coeficiente de difusão D varia exponencialmente com o volume livre^(51,52), sendo o volume livre visualizado como aquele não ocupado pelas moléculas do polímero, mas que constitui uma parte do volume do sistema polímero/diluente. Pode ainda ser visualizado como um "buraco" aberto por flutuações térmicas das moléculas. Assim, a variação na permeabilidade pode ser escrita:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{D}{D_0} = \exp \left[-\frac{v^*}{v_f} \right] \quad (4.6)$$

v_f = volume livre no polímero.

v^* = volume necessário para acomodar a molécula do penetrante no polímero, proporcional ao volume molecular do penetrante.

O valor da constante de permeabilidade depende do penetrante, pois depende da taxa de transporte através do polímero. Matematicamente pode-se escrever, para um filme de área A e espessura z ,

$$P = \frac{Q}{C} \frac{z}{A} \quad (4.7)$$

com $Q/C = J$, o fluxo. Quando o polímero é deformado diferencialmente, a variação na permeabilidade pode ser escrita,

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dS} = \left[\frac{1}{Q} \frac{dQ}{dS} - \frac{1}{1-\sigma} \right] \quad (4.8)$$

onde σ é a razão de Poisson; dS a razão de deformação e Q a razão de transmissão.

A partir da equação 4.7 e aplicando uma deformação diferencial $dS/S = dS$ tem-se:

$$\frac{dP}{dS} = \frac{1}{C} \left[\frac{d}{dS} \left[Q \cdot \frac{z}{A} \right] \right] \quad (4.9)$$

$$\frac{dP}{dS} = \frac{Q \cdot z}{C \cdot A} \left[\frac{1}{Q} \frac{dQ}{dS} + \frac{1}{z} \frac{dz}{dS} - \frac{1}{A} \frac{dA}{dS} \right] \quad (4.10)$$

para a geometria do sistema $\frac{dA}{A} = 2 \, dS$

e

$$\frac{dz}{z} = \frac{-\sigma}{1-\sigma} \left[\frac{dx}{x} + \frac{dy}{y} \right]$$

onde σ é a razão de POISSON.

Assim,

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dS} = \left[\frac{1}{Q} \frac{dQ}{dS} - \frac{2}{1-\sigma} \right]$$

Dessa forma a razão de transmissão, que é proporcional ao fluxo pode ser escrita:

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dP}{P} + \frac{1}{1-\sigma} \frac{dA}{A}$$

ou

$$Q = \kappa \cdot P \cdot A^{(1/1-\sigma)} \quad (4.11)$$

Nos filmes de borracha clorada⁽⁵⁹⁾, os quais absorvem pouca água, é nítida a redução da permeabilidade com a hidratação do polímero. Isto não é tão claro no caso do celofane, onde embora a hidratação diminua com o aumento da concentração de eletrólito, a permeabilidade não chega a ser reduzida devido a grande quantidade de água presente no interior da matriz. Isto, evidentemente, considerando os valores de concentração utilizados neste trabalho.

CAPÍTULO V

PIEZOELETRICIDADE

5.1 - NOÇÕES TEÓRICAS

Alguns materiais quando são submetidos a uma força mecânica, respondem com um sinal elétrico proporcional à força aplicada. O efeito inverso também é observado, ou seja, aplicando-se um campo elétrico no material, este apresenta uma deformação mecânica resultante das forças entre os dipolos elétricos. O sinal elétrico proporcional à força aplicada, que nada mais é do que a polarização elétrica produzida pela deformação mecânica, é denominado *piezoelectricidade* e é interpretado como sendo a corrente que é induzida a se movimentar quando uma amostra, com densidade de dipolos P , é deformada.

Na figura V.1 uma amostra polarizada é alongada na direção de alinhamento dos dipolos. A variação nas dimensões da amostra implica numa diminuição da densidade de dipolos e conseqüentemente uma carga negativa é induzida a movimentar-se nesta direção.

Fig.V.1 - Esquema para medição do coeficiente piezoelétrico. O eletrômetro E mede a carga induzida quando a amostra é deformada.

As relações elétrico-mecânicas para os cristais piezoelétricos podem ser descritas a partir do diagrama apresentado por Cady⁽⁵⁴⁾

Fig.V.2 - Relação dos efeitos elétricos de elasticidade e piezoeletricidade. As setas indicam a direção da causa ao efeito.

A polarização P está relacionada com o campo elétrico E através da susceptibilidade elétrica η , através de

$$P = \eta E \quad (5.1)$$

A deformação mecânica S está relacionada com a tensão mecânica T pelo módulo elástico s ,

$$S = sT \quad (5.2)$$

Além disso tem-se:

- Dado um campo elétrico nulo ($E = 0$).

$$P = dT \quad (5.3)$$

o que significa que aplicando uma tensão mecânica T , o cristal apresenta um momento de dipolo elétrico que é proporcional a esta tensão aplicada. O coeficiente d é chamado coeficiente piezoelétrico de tensão e o efeito é dito piezoelétrico direto. Dessa forma d é a medida da polarização P numa amostra em curto circuito, com uma tensão unitária;

$$d = \left. -\frac{\partial P}{\partial T} \right]_{E=0} \quad (5.4)$$

- Para um tensão mecânica nula ($T = 0$),

$$S = dE \quad (5.5)$$

de forma que aplicando um campo elétrico E numa amostra, onde não se aplica tensão mecânica, ela apresentará uma deformação S resultante das forças elétricas agindo nos dipolos. Este efeito é denominado efeito piezoelétrico inverso. Assim d também pode ser a medida da deformação S resultante numa amostra, pela aplicação de um campo elétrico unitário.

$$d = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right]_{T=0} \quad (5.6)$$

- O efeito piezoelétrico direto é, ainda, uma consequência da deformação imposta ao material, com campo elétrico nulo.

$$P = eS \quad (5.7)$$

A polarização P é proporcional à deformação, sendo e o coeficiente piezoelétrico de deformação. Logo:

$$e = \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right]_{E=0} \quad (5.8)$$

isto significa que o coeficiente piezoelétrico de deformação é a medida da polarização, numa amostra em curto, resultante da aplicação de uma deformação unitária.

O efeito piezoelétrico inverso é também a tensão mecânica T resultante de um campo elétrico E aplicado numa amostra com deformação nula.

$$T = - eE \quad (5.9)$$

e o coeficiente piezoelétrico de deformação pode ser a medida da tensão mecânica resultante, numa amostra presa, pela aplicação de um campo elétrico unitário.

$$e = - \left. \frac{dT}{dS} \right|_{S=0} \quad (5.10)$$

A piezoeletricidade tem sido estudada em muitos materiais desde os trabalhos pioneiros de Fukada^(55,56,57). Alguns trabalhos envolvem mudança na estrutura do material, para que o mesmo apresente o efeito piezoelétrico⁽⁵⁸⁾. Até mesmo substâncias que não apresentam piezoeletricidade intrínseca podem ser induzidos a mostrar um efeito de segunda ordem, o que se denomina *piezoeletricidade aparente*.

Quando uma amostra, cujos dipolos foram induzidos por um campo elétrico constante é deformada, um coeficiente piezoelétrico induzido pode ser determinado e expresso por⁽⁵⁹⁾:

$$e = \epsilon E_0 \left[-\frac{1}{\epsilon} - \frac{d\epsilon}{dS} + 1 \right] \quad (5.11)$$

onde ϵ é a constante dielétrica, E_0 o campo elétrico constante e dS a deformação aplicada. O coeficiente piezoelétrico de deformação mostra a dependência da constante dielétrica com a deformação e a variação geométrica da amostra. Este efeito denomina-se *piezoelétrico induzido pelo campo elétrico*.

Se o material é condutor, uma componente fora de fase da piezoeletricidade aparece, sendo proporcional à densidade de corrente na amostra. Este efeito foi chamado efeito *piezoelétrico induzido pela corrente elétrica*⁽⁶⁰⁾ e foi interpretado como sendo consequência da variação da resistência da amostra devido à deformação aplicada. O coeficiente piezoelétrico é escrito:

$$e = \frac{J_0}{j\omega} \left[-\frac{1}{\rho} - \frac{d\rho}{dS} - 1 \right] \quad (5.12)$$

onde J_0 é a densidade de corrente na amostra; ρ a resistividade; ω a frequência da deformação aplicada; dS a razão de deformação e $j = (-1)^{1/2}$.

Baseado neste efeito descrito por Zimmerman⁽⁶⁰⁾, um novo efeito piezoelétrico induzido foi mostrado quando por um filme polimérico se faz passar uma corrente iônica⁽⁶¹⁾. Este novo efeito foi denominado *piezoeletricidade induzida pelo fluxo de íons* e foi interpretado como sendo devido à modulação da mobilidade iônica pela deformação. Usando a definição do coeficiente piezoelétrico de deformação⁽⁶²⁾ tem-se:

$$e = \left. \frac{1}{A} \frac{dQ}{dS} \right]_{E=0} \quad (5.13)$$

com A a área do filme; Q a carga elétrica; dS a razão de deformação e E o campo elétrico. Escrevendo a densidade de corrente iônica para eletrólitos 1:1

$$J = q \left[n\mu^+ - n\mu^- \right]$$

com q a carga iônica; n a concentração e μ a velocidade média do íon, o coeficiente piezoelétrico de deformação é escrito⁽⁶³⁾:

$$e = \frac{nq}{j\omega} \left[-\frac{d\mu^+}{dS} - \frac{d\mu^-}{dS} \right] + \frac{J}{j\omega} \frac{\frac{2\sigma}{1-\sigma}}{\sigma} \quad (5.14)$$

onde se tem usado a razão de Poisson σ com a relação:

$$\frac{dz}{z} = - \frac{\frac{2\sigma}{1-\sigma}}{\sigma} - \frac{dS}{S} \quad (5.15)$$

5.2 - EXPERIMENTAL

A figura V.3 mostra o sistema de medida da piezoeletricidade induzida pelo fluxo de íons, que atravessa um filme polimérico no qual se aplica uma deformação cíclica.

Fig.V.3 - Diagrama de Bloco: M - filme de celofane; E - eletrodos de platina; TR - transdutor eletromagnético; A - Amplificador Síncrono (Lock-In); R - registrador XY; O - oscilador.

Quando dois eletrodos (fios de platina com diâmetro de 0,5 mm) são colocados um de cada lado (conforme fig.V.3) de um filme permeável, que separa duas soluções de eletrólitos, vários sinais elétricos podem ser observados. Entretanto, se este filme é deformado senoidalmente, surge um sinal elétrico que depende desta deformação e este sinal pode ser separado de todos os outros sinais espúrios e registrado através de um detetor (Lock-In) sensível à fase e síncrono com a deformação aplicada. A figura V.4 ilustra o artifício utilizado para separar o sinal elétrico que depende da deformação dos demais sinais existentes.

Através de uma pressão estática (diferença do nível dos reservatórios dos líquidos), mantém-se uma curvatura no filme. Na configuração (a) o filme está côncavo para o transdutor e para um deslocamento $\epsilon = \epsilon_0 \sin \omega t$ deste, o filme sofre uma deformação dS/S (razão de aumento no comprimento do arco) que está em fase com o deslocamento. Na configuração (b) o filme está convexo para

o transdutor e para o mesmo deslocamento $\epsilon = \epsilon_0 \sin \omega t$, o filme sofre a deformação dS/S com uma defasagem de 180° . Dessa forma o sinal elétrico dependente da deformação terá sua fase invertida em 180° quando a curvatura do filme mudar. Os sinais espúrios não sofrerão nenhuma mudança em suas fases, pois independem da curvatura do filme. A figura V.5 mostra o sinal elétrico, registrado num registrador XY, durante a variação da curvatura do filme de celofane, interposto entre uma solução de NaCl e água pura.

Fig.V.4 - a) Membrana côncava para o transdutor - deformação em fase; b) Membrana convexa para o transdutor - deformação 180° defasada.

Fig.V.5 - Piezoeletricidade induzida - Deformação aplicada numa frequência de 80 Hz.

5.3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A variação da curvatura do polímero é obtida através da mudança do nível do reservatório de água. O nível do reservatório de água é mantido fixo pra evitar problemas de acoplamento com o transdutor eletromagnético. A frequência da deformação aplicada foi escolhida 80 Hz. Embora este parâmetro não seja relevante para a piezoeletricidade, nesta frequência tem-se maior amplitude do sinal, devido as características oscilantes do sistema utilizado. A figura V.6 ilustra o sinal em função da frequência aplicada.

Fig. V.6 - Sinal elétrico em função da frequência da deformação aplicada. Intensidade da deformação fixa.

Como ocorre com a piezoeletricidade intrínseca, a piezoeletricidade induzida pelo fluxo de íons depende linearmente da deformação aplicada (relação causa-efeito). A figura V.7 mostra o resultado encontrado para o eletrólito KCl. Resultados análogos foram obtidos para os sais NaCl e LiCl.

Fig.V.7 - Sinal elétrico dependente da deformação em função da deformação. Deformação em unidades arbitrárias.

De acordo com a equação (5.14) a piezoeletricidade induzida pelo fluxo de íons é diretamente proporcional à densidade de íons, isto é, quanto maior o número de íons, maior a amplitude do sinal elétrico dependente da deformação, mantidos fixos a deformação e a frequência. A figura V.8 ilustra este fato para várias concentrações da solução de KCl.

Esta mesma experiência foi realizada com os sais cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de lítio (LiCl). Todos os sais apresentam o mesmo fenômeno observado com o cloreto de potássio (KCl), ou seja, ocorre uma redução na amplitude do sinal elétrico a partir de uma determinada concentração da solução de eletrólito. Uma visualização melhor deste efeito é obtida na figura V.9.

Fig.V.8 - Variação da piezoeletricidade com a concentração da solução de KCl. Os números nas curvas indicam a concentração molar.

Fig.V.9 - Piezoelectricidade induzida em função da concentração do eletrólito: Δ NaCl; $\square$ KCl ; $\circ$ LiCl.

A princípio pode-se imaginar que esta redução de sinal seja devido a uma redução na impedância do sistema, causado pelo aumento da condutividade da solução com o aumento da concentração de eletrólito, ficando da ordem da impedância de entrada do detetor síncrono. Dessa forma a redução do sinal seria um problema experimental e não um fenômeno associado ao transporte

iônico através do polímero. Entretanto, medidas da impedância dos sistema indicaram um valor da ordem de megaohm, enquanto a impedância de entrada do detetor síncrono, na frequência de 80 Hz é de aproximadamente 250 Ω . Há, portanto, um fenômeno não instrumental que associa a redução da piezoeletricidade induzida e a resposta do polímero ao transporte iônico.

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO

Dois eletrodos imersos numa solução salina, um de cada lado de um filme polimérico, podem captar sinais elétricos associados à difusão do eletrólito pelo polímero. Entretanto o artifício experimental de se mudar a curvatura do filme, durante a aplicação de uma deformação, permite separar o sinal que depende da deformação aplicada, o qual foi denominado *piezoeletricidade induzida pelo fluxo de íons*, pois resulta da modulação da mobilidade iônica. Este sinal, proporcional à densidade de íons, cresce linearmente com a deformação. Um fato observado neste novo efeito requer explicações mais detalhadas: A redução na amplitude do sinal a partir de determinada concentração.

Existem duas hipóteses para justificar esta redução: 1) Com o aumento da concentração de sal, poderiam-se formar pares iônicos no interior do polímero, reduzindo a densidade efetiva de íons. O par iônico, de carga total nula, não seria modulado pela deformação aplicada e como consequência ocorreria a redução no sinal piezoelétrico induzido. 2) A deformação não conseguiria modular diferentemente a mobilidade do cátion e do ânion, se a permeabilidade do polímero for aumentada, aumentando-se, por exemplo, o tamanho dos poros, ou o conteúdo de água disponível para a permeação.

Em busca da confirmação da primeira hipótese, realizaram-se experimentos para determinação da concentração de sal no interior do polímero, em função da concentração da solução externa. Primeiramente realizaram-se medidas de absorção de água pelo polímero, o que permite determinar o conteúdo de água na matriz polimérica. A grande quantidade de água absorvida (acima de 60%) permite considerar o polímero celofane um hidrogel, que sofre um inchamento (deformação) modificando a sua estrutura. Esta modificação pode ser observada através da difração de raio X, pelo deslocamento dos picos ($2\theta = 12^\circ$ e $2\theta = 21^\circ$) em relação ao

polímero seco. Segundo Hatakeyama⁽⁶⁵⁾ a celulose regenerada tem uma fase intermediária entre as fases cristalina e amorfa e mudanças estruturais podem ocorrer durante a sorção de água, influenciando a constante de rede.

A difusão da água na estrutura cristalina tem sido descrita para alguns polímeros tais como a poliamida⁽⁶⁶⁾ e derivados da celulose⁽⁶⁷⁾. Miyasaka e colaboradores⁽⁶⁶⁾ descrevem uma variação na constante da rede cristalina devido a difusão da água entre as lamelas de cristalitos. Já a quantidade de água que penetra na estrutura do polímero é controlada pela pressão de embebição^(68,69), que provoca maior ou menor inchamento na matriz.

A concentração interna de sal foi obtida através do ciclo absorção/dessorção de sal. A dessorção é bastante lenta indicando que a energia livre do íon no interior do polímero não é muito diferente da sua energia livre na solução; isto se deve à grande quantidade de água no polímero. Para todos os sais e todas as soluções utilizadas, neste trabalho, o conteúdo de sal absorvido é pequeno comparado aos valores de concentração necessários para formação de pares iônicos⁽⁷⁰⁾. Bjerrum calculou que numa solução aquosa 1,0 molar, íons univalentes com diâmetro de 0,28 nm estão 13,8% associados⁽⁷¹⁾. Sendo os pares iônicos formados pela atração eletrostática, a constante dielétrica do solvente e o raio iônico são fatores que influenciam muito a probabilidade de formação do par, pois estes dois parâmetros podem aumentar ou diminuir a atração eletrostática.

As concentrações na solução interna ao polímero, encontradas foram inferiores a 0,5 M para o cloreto de lítio e da ordem de 0,1 M para cloreto de sódio e cloreto de potássio. Há que se considerar que as condições no interior do polímero são totalmente diferentes de uma solução aquosa e uma comparação direta e simples entre a concentração interna e externa seria no mínimo "temerosa". Entretanto, em termos da constante dielétrica, Póvoa⁽⁷²⁾, estudando a influência da água nas propriedades elétricas de colágeno, mostrou que há um aumento considerável na constante dielétrica do sistema polímero-água, atingindo um valor aproximado de 10^3 para uma amostra com 11,2 % de hidratação, numa frequência de 100 Hz. Na mesma frequência esta amostra com 0 % de

hidratação tem uma constante dielétrica da ordem de 10. Este aumento na constante dielétrica do meio, reduziria muito a probabilidade de formação de pares iônicos no interior do polímero. É com base nestes dois resultados (concentração interna menor que 1,0 M e aumento na constante dielétrica) que desconsidera-se a hipótese de formação de pares iônicos.

A segunda hipótese requer experiências que verifiquem a influência da deformação aplicada na permeabilidade do polímero. Sabe-se que o inchamento da matriz de celofane, pela água absorvida, faz aumentar a porosidade do filme, aumentando o diâmetro dos poros. O transporte através dos poros maiores, segundo literatura^(73,74,75) é do tipo convectivo e obedece a lei de Poiseuille. Este tipo de transporte é mais rápido que a difusão que obedece a lei de Fick.

As medidas do fluxo em filmes deformados e não deformados indicam que a deformação aplicada reduz o tempo para que se atinja o estado estacionário e aumenta a permeabilidade do polímero. Conforme descrito por Gadd⁽⁷⁶⁾ existe uma camada de água ligada, através de pontes de hidrogênio, ao polímero. A deformação aplicada pode quebrar estas ligações, e liberar mais água para o transporte através da matriz, o que justificaria o aumento da permeabilidade. Trabalhos recentes de transporte de metanol em poli(metacrilato de metila), PMMA⁽⁷⁷⁾, mostram que a difusão e a velocidade de convecção aumentam em amostras deformadas. No polímero PMMA o transporte é do tipo anômalo (convectivo + difusivo). Resultado análogo tem sido encontrado em polímeros irradiados com feixe de elétrons. Kita e colaboradores⁽⁷⁸⁾ mostram que a radiação eletrônica aumenta a permeabilidade do polipropileno (PP) e diminui a permeabilidade do polibutadieno (PB), enquanto no poli(tereftalato de etileno)- PET- a radiação não tem efeito. A redução da permeabilidade do polibutadieno foi atribuído ao fato da radiação favorecer reações de entrecruzamento na matriz polimérica, o que causa uma diminuição no volume livre. O aumento da permeabilidade do polipropileno foi associado à quebra da cadeia principal do polímero.

Outro parâmetro determinado em função da deformação aplicada foi a resistência à migração iônica. Em filmes não

deformados a resistência diminui com o aumento da concentração, como era de se esperar, pois com o aumento da concentração de íons na solução externa, a concentração de íons no interior do polímero aumenta, acarretando uma diminuição na resistência à migração iônica. Este aumento na quantidade de íons no interior do polímero só é possível dado o alto conteúdo de água, que torna a estrutura menos entrecruzada, como proposto por Kinsella⁽⁷⁹⁾ ao estudar resinas alquídicas.. Isto ocorre para concentrações elevadas (em torno de 1,0 M para o NaCl e KCl e 0,5 M para o LiCl). Quando o filme é deformado a redução na resistência ocorre para concentrações inferiores. Isto evidencia que a deformação aplicada aumenta a permeabilidade do polímero celofane. É importante salientar que a redução na resistência à migração iônica ocorre, para filmes deformados, nas concentrações onde o sinal piezoelétrico sofre redução.

A diminuição da hidratação com o aumento da concentração de eletrólito, na solução de imersão, não chega a diminuir a permeabilidade do filme, como nos filmes hidrofóbicos, pois o conteúdo de água é suficientemente grande para possibilitar a difusão dos íons e a variação em porcentagem obtida entre a solução menos concentrada e a mais concentrada não é tão significativa, em se tratando de filmes hidrofílicos.

Ao penetrar no polímero, a água absorvida age como um plastificante e torna o celofane mais flexível. Dessa forma, o polímero hidratado é mais facilmente deformado e esta deformação altera a porosidade do filme. Assim, tem-se dois fatores que contribuem para o aumento da permeabilidade do filme, em consequência da deformação aplicada:

1 - *Aumento do volume livre (porosidade) com a deformação, o que acarreta um aumento no coeficiente de difusão e na velocidade de convecção.*

2 - *Aumento da quantidade de água livre devido a quebra das ligações água-polímero, o que facilita a interação íon-água e o seu transporte através da matriz polimérica.*

Assim, atingindo uma certa concentração de íons no

interior do polímero, a redução na resistência à migração iônica em adição ao efeito do aumento da permeabilidade, com contribuição do aumento da concentração devido o alto conteúdo de água na matriz polimérica (fig. IV. 45 a IV. 47) e da quebra das ligações água-polímero pela deformação, fazem com que o efeito da deformação, no que diz respeito à modulação das velocidades médias dos íons, seja reduzido (ref. eq. 5.14). Isto evidentemente reduz a intensidade da piezoelectricidade induzida.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Ao término deste trabalho, tem-se a certeza de que o campo de pesquisa em polímeros é vasto e bastante promissor, sendo ainda, muito recente. As dificuldades encontradas no estudo das propriedades de polímeros, dada a complexidade e o número de variáveis que influenciam o transporte, e a importância de se caracterizar este novo material para uso na indústria de transformação e conversão, são incentivos para o esforço no sentido de se estabelecer uma metodologia uniforme para estudos de materiais poliméricos, os quais, sem dúvida, estão cada vez mais presentes no dia a dia do homem.

De todos os resultados apresentados, levando em conta as limitações advindas do fato de se utilizar o material comercial (desconhecimento da obtenção e processo de envelhecimento), o que não permitiu a realização de experimentos vinculados à influência da espessura do filme nos parâmetros de transporte, podem-se tirar algumas conclusões importantes do ponto de vista de uma contribuição ao estudo físico-químico de sistemas polímero-solução. Inicialmente podem-se tirar algumas conclusões com base nos resultados de caracterização da membrana de celofane (capítulo II).

As medidas com porosímetro de mercúrio mostram a existência de poros com diâmetro médio de $0,0136 \mu\text{m}$ numa membrana com $25 \mu\text{m}$ de espessura. Análises da superfície e do perfil da membrana por microscopia eletrônica de varredura, feitas em filmes secos e hidratados, não permitiram a visualização de macroporos; existe, no entanto, uma diferença acentuada entre amostras secas e hidratadas. A água aumenta a rugosidade da superfície. Dessa forma as micrografias comprovam o resultado encontrado com o porosímetro de mercúrio, ou seja, o celofane é um polímero com estrutura microporosa, sendo portanto uma membrana de baixo fluxo. A hidratação no entanto, aumenta a porosidade através do inchamento da matriz polimérica e o fluxo através da membrana é

aumentado.

Medidas do potencial de membrana permitiram a determinação do número de transporte do cátion potássio, no interior do polímero, e a comparação com seu valor em solução. Dessa forma pode-se estimar a característica permeseletiva da membrana, tendo encontrado que a mesma não possui cargas fixas em sua estrutura.

A difração de raio X mostra que a sorção de água pelo celofane faz com que os picos se desloquem, indicando que a água difunde na região cristalina do celofane e pode mudar a forma da rede. Esta variação nas regiões cristalina e amorfa podem ser visualizadas nas curvas de difração. O grau de cristalinidade calculado para o polímero seco e hidratado mostra que a hidratação reduz a cristalinidade do polímero. Já o espectro de infra-vermelho, embora apresente alguma variação no espectro do filme hidratado na região de água ligada (3200 cm^{-1}), não permite nenhuma conclusão a respeito de mudanças na estrutura, uma vez que existe uma forte absorção pela água na região do infra-vermelho. A água absorvida pelo polímero celofane se encontrava na forma de água livre, em sua maior parte, como indica a análise termogravimétrica. A outra parte estaria fracamente ligada ao polímero.

Na medida do sinal elétrico dependente da deformação, o qual denomina-se *piezoelectricidade induzida pelo fluxo de íons*, observa-se que o mesmo é consequência da modulação da mobilidade iônica pela deformação, isto é, a deformação mecânica aplicada tem efeito diferente no cátion e no ânion. Este sinal cresce linearmente com a deformação aplicada e também cresce com a concentração até que se atinge um determinado valor para a concentração, a partir do qual inicia-se uma redução na piezoelectricidade induzida. Avaliações na impedância do sistema membrana-solução permitem concluir que o efeito observado, para os 3 sais utilizados, não é um efeito instrumental, mas sim um efeito relacionado com a resposta do polímero ao transporte iônico.

A possibilidade de formação de pares iônicos no interior do polímero, que não seriam modulados pela deformação

pois têm carga total nula, diminuindo dessa forma a densidade efetiva de íons, o que justificaria o efeito da redução do sinal piezoelétrico, pôde ser descartada com os estudos de absorção/dessorção de sal no polímero. Cálculos da concentração de íons na solução interna ao polímero e resultados sobre o aumento a constante dielétrica do sistema polímero-água mostram que a probabilidade para a formação de pares iônicos, de acordo com a teoria de Bjerrum, é pequena.

Medidas de absorção de água, pelo celofane, mostram que o polímero absorve rapidamente e o equilíbrio de sorção é atingido logo nas primeiras horas. Chama atenção a grande quantidade de água absorvida pelo polímero, mostrando que o celofane hidratado é realmente um hidrogel e pode ser mais facilmente deformado. Por outro lado, a água absorvida penetra na matriz polimérica e provoca uma deformação (inchamento) na mesma, modificando a estrutura e alterando a porosidade da membrana, além de torná-lo mais flexível (efeito da plastificação).

Quando o polímero é imerso em solução mais concentrada, o conteúdo de água absorvida torna-se menor, pois a pressão de embebição é menor e provoca menor inchamento. Uma análise do ganho fracional de peso em função do tempo indica que o transporte através do celofane é do tipo anômalo (convectivo + difusivo).

Estudos de absorção/dessorção de sal indicam que íons menores são mais absorvidos pelo polímero e seguem a sequência $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, que é a sequência dos raios iônicos dos mesmos. O ciclo de dessorção é bastante lento. A dificuldade de extrair o sal indica que a energia livre do sistema íon-polímero não é muito diferente da energia livre do sistema íon-solução, ou seja, a solubilidade do íon no polímero não é tão diferente de sua solubilidade na solução, isto se explica pela grande quantidade de água no interior da membrana.

A segunda hipótese para explicar a redução do sinal é que a deformação altera a porosidade da membrana, e/ou libera água ligada, facilitando o transporte. Nestas condições a mobilidade iônica (aumentada) não seria mais modulada pela

deformação mecânica aplicada e consequentemente a piezoelectricidade induzida teria sua amplitude reduzida.

A análise dos resultados da medida do fluxo mostram que quando a membrana é deformada, há um aumento no fluxo indicando um aumento na permeabilidade da membrana. Temos dois fatores que aumentam a mobilidade dos íons no polímero. O primeiro fato é o inchamento da matriz, devido a absorção de água, que modifica a estrutura e aumenta a porosidade do polímero; o segundo fator é a quebra das ligações de hidrogênio, o que favorece a interação íon-água e a permeação dos mesmos através da matriz polimérica. Esses dois fatores contribuem para o aumento da permeabilidade do polímero e os íons ficam menos sujeitos à modulação imposta pela deformação senoidal aplicada. Dessa forma o sinal elétrico, que depende da deformação e é consequência da modulação da velocidade média dos íons, tem sua amplitude reduzida.

Este aumento da porosidade (inchamento) e a quebra das ligações de hidrogênio (pela própria água absorvida e pela deformação aplicada) fazem com que a resistência à migração iônica do polímero seja reduzida. Medidas da resistência do polímero, em amostras não deformadas, mostram uma redução com o aumento da concentração do eletrólito, como consequência do aumento da concentração de íons no interior do filme. Esta redução ocorre para concentrações da ordem de 1,0 M para o cloreto de sódio e para o cloreto de potássio e 0,5 M para o cloreto de lítio. A mesma medida realizada em amostra deformada mostra uma redução da resistência à migração iônica para concentrações da ordem de 0,3 M para o NaCl e KCl e da ordem de 0,1 M para o LiCl. Essas concentrações correspondem às mesmas onde ocorrem a redução do sinal piezoelétrico induzido pelo fluxo de íons.

Este resultado vem corroborar a proposição de que a deformação aplicada auxilia a quebra das ligações de hidrogênio, dando maior mobilidade a água no interior do polímero e aumentando a permeabilidade do mesmo. Os íons têm seu transporte facilitado e a densidade de íons modulados diminui, reduzindo a amplitude do sinal medido. Isto evidencia a existência de valores críticos no diâmetro de poros e na mobilidade iônica para a observação deste

novo efeito induzido. Pode-se concluir, portanto, que além do efeito da concentração, para a redução da resistência à migração iônica e aumento da permeabilidade, tem-se um forte efeito da deformação mecânica aplicada.

Do ponto de vista da aplicação de polímeros sintéticos na medicina, como por exemplo na utilização de membranas como rim artificial, os resultados indicam que a deformação mecânica contribui para que se obtenha uma membrana de alto fluxo.

Finalmente, uma análise geral deste trabalho permite fazer algumas proposições para trabalhos futuros, como perspectiva para a complementação das idéias aqui expostas:

- 1 - *Estudar a influência da espessura do polímero e determinar o diâmetro médio crítico de poros onde se observa o sinal elétrico dependente da deformação.*
- 2- *Estudar a influência da carga no transporte iônico, carregando o polímero pelo método de descarga corona ou por feixe de elétrons.*
- 3 - *Verificar a influência da deformação mecânica na transformação de membranas de baixo fluxo em membranas de alto fluxo, visando aplicações em rim artificial.*
- 4 - *Estudar os sinais elétricos dependentes da deformação em membranas animais e vegetais.*
- 5 - *Desenvolvimento de uma metodologia que permita caracterizar filmes poliméricos, através de respostas à deformação aplicada, quanto às suas propriedades de transporte.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - MANO, E. B. - *INTRODUÇÃO A POLÍMEROS* - Ed. Edgar Blücher Ltda. (1985).
- 02 - TAGGER, A. - *PHISICAL CHEMISTRY OF POLYMERS* - Mir Publishers, Moscow, (1978).
- 03 - MALMONGE, L. F. - *DISSERTAÇÃO DE MESTRADO* - IFQSC-USP - São Carlos - (1989).
- 04 - *HANDBOOK DE QUÍMICA ORGÂNICA* - Vol. 3, pag.60 - (1960)
- 05 - TICKNOR, L. B. - *J. PHYS. CHEM.* - 62, 1483 (1958).
- 06 - FRISCH, H. L. - *J. PHYS. CHEM.* - 60, 1177 (1956).
- 07 - KESTING, R. E. et al - *J. APPL. POLYM SCIENCE* - 10, 961 (1966).
- 08 - REID, C. E. AND BRETON, E. J. - *J. APPL. POLYM. SCI.* - 1, 133 (1959).
- 09 - REID, D. AND KUPPERS, J. - *J. APPL. POLYM. SCI.* - 2, 264 (1959).
- 10 - BENT, H. A. - *J. POLYM. SCI.* - 24, 387 (1957).
- 11 - STANNETT, V. AND YASUDA, H. - *J. POLYM. SCI. PART B* - 1, 289 (1963).
- 12 - ROSEN, B. - *J. POLYM. SCI.* - 47, 19 (1960).
- 13 - YASUDA et al. - *MAKROMOLEKULARE CHEM.* - 73, 188 (1964).
- 14 - SAKAMOTO, W. K. - *DISSERTAÇÃO DE MESTRADO* - IFQSC-USP (1983).
- 15 - RUVULO FILHO, A. - *TESE DE DOUTORADO* - IFQSC-USP (1986).

- 16 - BOCKRIS, J. O'M AND REDDY, A. K. - *MODERN ELECTROCHEMISTRY* - VOL. 1 - Plenum Press/Rosseta - N.Y. - pag. 419 - (1970)
- 17 - IDEM -
- 18 - IBIDEM - pg. 401
- 19 - HATAKEYAMA, T; IKEDA, Y. AND HATAKEYAMA, H. - *MAKROMOL. CHEM.* 188, 1875 (1987).
- 20 - KATHERINE, F. D. - *DU PONT APLICATIONS BRIEF* - TA 70.
- 21 - PAYNE, H. R. AND GARDNER, W. H. - *IND. ENG. CHEM.* - 29, 893 (1937).
- 22 - VALKO, E. I. - *CELULOSE AND CELULOSE DERIVATIVES* - New York Interscience Publisher, pg. 379 (1943).
- 23 - RUVULO FILHO, A. - *COMUNICAÇÃO INTERNA* - DQ-UFSCAR. (1985).
- 24 - PERERA, D. Y. AND SOLIER, P. - *PROGRESS IN ORGANIC COATINGS* - 1,57 (1973).
- 25 - ALFREY, T.; GURNEE, E. F. AND LLOYD, W. G. - *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE - PART C* - 12, 249 (1966).
- 26 - WOESSNER, D. E. AND SNOWDEN, B. S. JR. - *J. COLLOID INTERFACE SCI.* - 34, 290 (1970).
- 27 - YANO, S. AND HATAKEYAMA, H. - *POLYMER* - 29, 566 (1988).
- 28 - NAKAMURA, K.; HATAKEYAMA, H. AND HATAKEYAMA, T. - *TEXT. RES. J.* - 51, 607 (1981).
- 29 - YANO, S. AND HATAKEYAMA H. - *POLYMER* - 29, 566 (1988).
- 30 - TAKIZAWA, A.; NEGISHI, T AND ISHIKAWA, K. - *J. POLYMER SCIENCE (A-1)* - 6, 475 (1968).
- 31 - CRANK, J. - *TRANS. FARADAY SOC.* - 47, 450 (1951).

- 32 - THOMAS, N. AND WINDLE, A. H. - *POLYMER* - 19, 255 (1978).
- 33 - THOMAS, N. AND WINDLE, A. H. - *POLYMER* - 23, 529 (1982).
- 34 - THOMAS, N. AND WINDLE, A. H. - *POLYMER* - 21, 613 (1980).
- 35 - MAYNE, J. E. O. AND SANTLEBURY, J. D. - *BR. POLYMER JOURNAL* - 2, 240 (1970).
- 36 - HOLTZMAN, K. A. - *J. PAINT TECHNOLOGY* - 43, 47 (1971).
- 37 - YASUDA, H.; LAMAZE, C. E. AND IKEMBERRY, L. D. - *DIE MACKROMOLEKULARE CHEMIE* - 118, 19 (1968).
- 38 - ROSENBAUM, S.; MAHON, H. I. AND COTTON, O. - *J. APPL. POLYM. SCI.* - VOL.II, 2041 (1967).
- 39 - MURRAY, J. D. - *J. OIL COL. CHEM. ASSOC.* - 56, 56 (1973).
- 40 - YASUDA, H.; LAMAZE, C. E. AND IKEMBERRY, L. D. - *DIE MACKROMOLEKULARE CHEMIE* - 118, 19 (1968).
- 41 - BOCKRIS, J. O'M AND REDDY, A. K. - *MODERN ELECTROCHEMISTRY* - VOL. 1 - Plenum Press/Rosseta - NY - pg. 258
- 42 - BJERRUM, N. - *KGL DANSKE VIDENSKAB SELSKAB* - 7, 9 (1926) - citado da ref. anterior.
- 43 - REF. 41
- 44 - RUVULO FILHO, A. - *TESE DE DOUTORADO* - IFQSC-USP (1986)
- 45 - GADD, K. F. - *DIFFUSION OF AQUATED IONS THROUGH A CELLULOSE MEMBRANE* - Somerset Schools Project Week (1978).
- 46 - YASUDA, H. et al. - *DIE MACKROMOLEKULARE CHEMIE* - 118, 19 (1968).
- 47 - ROSENBAUM, S.; MAHON, H. I. AND COTTON, O. - *J. APPL. POLYM. SCI.* - 11, 2041 (1967).

48 - Dialyses - Vol. 4 - pag. 831

49 - YASUDA, H.; STANNETT, V.; FRISCH, H. L. AND PETERLIN, A. -
MAKROMOLEKULARE CHEM. - 73, 188 (1964).

50 - SAKAMOTO, W. K. - DISSERTAÇÃO DE MESTRADO - IFQSC USP (1983)

51 - HIRAI, N. AND EYRING, H. - J. POLYM. SCI. - 37, 51 (1959).

52 - FERRY, J. D. - VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYMERS - J. Wiley
& Sons. NY (1961).

53 - RUVULO FILHO, A. AND D'ALKAINE, C. V. - 9TH INTERNATIONAL
CONGRESS ON METALLIC CORROSION - Canadá (1983).

54 - CADY, W. G. - PIEZOELECTRICITY - Mac Graw Hill (1946).

55 - FUKADA, E. - J. PHYS. SOC. JAPAN - 10, 149 (1955).

56 - FUKADA, E AND YASUDA, I. - J. PHYS. SOC. JAPAN - 12, 1158
(1957).

57 - FUKADA, E. - PIEZOELECTRICITY - Comunicação Particular -
IFQSC-USP (1975).

58 - OKUDA, K.; YOSHIDA, T.; SUGITA, M. AND ASAHIVA, M. - J.
POLYM. SCI. - Part B - 5, 401 (1967).

59 - ZIMMERMAN, R. L.; SUCHICITAL, C. AND FUKADA, E. - J. APPL.
POLYM. SCI. - 19, 1373 (1975).

60 - ZIMMERMAN, R. L. - BIOPHYSICS JOURNAL - 16, 1341 (1976).

61 - REF. 50

62 - FURUKAWA, T. AND FUKADA, E. - REPORTS ON PROGRESS IN POLYMER
PHYSICS IN JAPAN - VOL. XVI (1973).

63 - SAKAMOTO, W. K.; ZIMMERMAN, R. L. AND GONZALEZ, E. R. -
PROCEEDING OF VI SEMPOL BRASIL-FRANÇA - IMA/UFRJ (1988).

- 64 - LANDAU, L. D. AND LIFSHITZ, - *TEORIA DE LA ELASTICIDAD*
- VOL. 7 - Ed. Reverte - Barcelona (1969).
- 65 - HATAKEYAMA, T.; IKEDA, Y. AND HATAKEYAMA, H. - *MAKROMOL. CHEM.* 188, 1875 (1987).
- 66 - MIYASAKA, K AND ISHIKAWA, K. - *J. POLYM. SCI. A-2* - 6, 1317 (1968).
- 67 - HERMANS, R. H. AND WEIDINGER, F. J. - *J. COLL. SCI.* - 1, 185 (1946).
- 68 - RUVULO FILHO, A. - *TESE DE DOUTORADO* - IFQSC-USP (1986).
- 69 - PERERA, D. Y. AND SOLIER, P. - *PROGRESS IN ORGANIC COATINGS* - 1, 57 (1973).
- 70 - ROBINSON, R. A. AND STOKES, R. H. - *ELECTROLYTE SOLUTIONS* - Butterworths, London (1959).
- 71 - MOORE, W. J. - *FISICO QUIMICA* - VOL.2 ,pg. 420 ed. Edgar Blücher - São Paulo (1976).
- 72 - PÖVOA, J. M. - *DISSERTAÇÃO DE MESTRADO* - IFQSC-USP (1978)
- 73 - FRISCH, H. L. - *J. PHYS. CHEM.* - 60, 1177 (1956).
- 74 - KESTING, R. E. et al. - *J. APPL. POLYM. SCI.* - 10, 961 (1966).
- 75 - TICKNOR, L. B. - *J. PHYS. CHEM.* - 62, 1483 (1958).
- 76 - GADD, K. F. - *SOMERSET SCHOOLS PROJECT WEEK* - (1978).
- 77 - HARMON, J. P.; SANBOH, L. AND LI, J. C. M. - *J. POLYM. SCI. - PART. A* - 25, 3215 (1987).
- 78 - KITA, H.; MURAOKA, M.; TANAKA, K. AND OKAMOTO, K. - *POLYMER JOURNAL* - 20, 485 (1988).

79 - KINSELLA, E. M. AND MAYNE, J. E. O. - BR. POLYM. JOURNAL, 1,
173 (1969).

APÊNDICE 1

MICROMERITICS PORE SIZER 9310

V1.04

PAGE 1

PAPEL CELOFANE

07/11/90

PACEL.DAT

16.00

PENETROMETER NUMBER 585

PRESSURE	CORRECTED	PORE	CUM.	CUM.	DIFF.	INOR.
PSIA	PRESSURE	DIAMETER	INTR.	PORE	INTR.	INTR.
	PSIA	um	VOLUME	SURFACE	VOLUME	VOLUME
			cc/g	AREA	dV/:dD	cc/g
				m2/g	cc/g um	
29.5	29.5	7.2971	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
50.0	54.6	3.9448	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
57.0	61.6	3.4968	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
68.0	72.6	2.9673	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
67.0	71.6	3.0087	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
81.0	85.6	2.5169	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
76.0	80.6	2.6729	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
90.0	94.6	2.2777	0.0062	0.0100	0.0157	0.0062
95.0	99.6	2.1634	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
115.0	119.6	1.8017	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
141.0	145.6	1.4800	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
161.0	165.6	1.3013	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
183.0	187.6	1.1488	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
207.0	211.6	1.0185	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
231.0	235.6	0.9147	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
292.0	296.6	0.7266	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
344.0	348.6	0.6183	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
457.0	461.6	0.4669	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
575.0	579.6	0.3719	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
658.0	662.6	0.3253	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
775.0	779.6	0.2765	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
841.0	845.6	0.2549	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
971.0	975.6	0.2209	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
1040.0	1044.6	0.2063	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
1142.0	1146.6	0.1880	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
1245.0	1249.6	0.1725	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
1346.0	1350.6	0.1596	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
1450.0	1454.6	0.1482	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
1553.0	1557.6	0.1384	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
1655.0	1659.6	0.1299	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
1850.0	1854.6	0.1162	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
2008.0	2012.6	0.1071	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
2192.0	2196.6	0.0981	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
2392.0	2396.6	0.0899	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
2816.0	2820.6	0.0764	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
3024.0	3028.6	0.0712	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
3504.0	3508.6	0.0614	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
3984.0	3988.6	0.0540	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
4504.0	4508.6	0.0478	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
4984.0	4988.6	0.0432	0.0062	0.0100	0.0000	0.0000
5984.0	5988.6	0.0360	0.0124	0.6377	0.8613	0.0062
6968.0	6972.6	0.0309	0.0124	0.6377	0.0000	0.0000

MICROMERITICS PORE SIZER 9310

V1.04

PAGE 2

PAPEL CELOFANE

07/11/90

PACEL.DAT

16.00

PENETROMETER NUMBER 585

PRESSURE	CORRECTED	PORE	CUM.	CUM.	DIFF.	INOR.
PSIA	PRESSURE	DIAMETER	INTR.	INTR.	INTR.	INTR.
		um	VOLUME	SURFACE	VOLUME	VOLUME
			cc/g	AREA	dV/:dD	cc/g
				m2/g	cc/g um	
7968.0	7972.6	0.0270	0.0124	0.6377	0.0000	0.0000
8968.0	8972.6	0.0240	0.0186	1.6115	2.0625	0.0062
9968.0	9972.6	0.0216	0.0186	1.6115	0.0000	0.0000
11960.0	11964.6	0.0180	0.0249	2.8660	1.7270	0.0062
13944.0	13948.6	0.0155	0.0311	4.3515	2.4253	0.0062
15920.0	15964.6	0.0135	0.0311	4.3515	0.0000	0.0000
17928.0	17932.6	0.0120	0.0371	6.2969	4.1003	0.0062
19920.0	19924.6	0.0108	0.0497	10.651	10.3430	0.0124
24888.0	24892.6	0.0087	0.0621	15.756	5.7568	0.0124
29752.0	29756.6	0.0072	0.0746	22.008	8.7810	0.0124
25000.0	25004.6	0.0086	0.0746	22.008	0.0000	0.0000
19904.0	19908.6	0.0108	0.0746	22.008	0.0000	0.0000
10000.0	10004.6	0.0215	0.0746	22.008	0.0000	0.0000
7976.0	7980.6	0.0270	0.0684	20.984	1.1375	-.0062
5960.0	5964.6	0.0361	0.0621	20.197	0.6808	-.0062
3952.0	3956.6	0.0545	0.0621	20.197	0.0000	0.0000
1973.5	1978.1	0.1090	0.0559	19.893	0.1141	-.0062
977.0	981.6	0.2196	0.0497	19.742	0.0562	-.0062
773.0	777.6	0.2772	0.0436	19.641	0.1079	-.0062
579.0	583.6	0.3693	0.0435	19.641	0.0000	0.0000
352.0	356.6	0.6045	0.0435	19.641	0.0000	0.0000
171.0	175.6	1.2275	0.0373	19.614	0.0100	-.0062
83.0	87.6	2.4607	0.0373	19.614	0.0000	0.0000
71.0	75.6	2.8513	0.0373	19.614	0.0000	0.0000
45.0	49.6	4.3460	0.0373	19.614	0.0000	0.0000
39.0	43.6	4.9408	0.0124	19.593	0.0418	-.0249
4.0	8.6	24.9901	0.0124	19.593	0.0000	0.0000
10.0	14.6	14.7453	0.0186	19.594	0.0006	0.0062

MICROMERITICS PORE SIZER 9310

V1.04

PAGE 3

PAPEL CELOFANE

07/11/90

PACEL.DAT

16.00

PENETROMETER NUMBER 585

SAMPLE WEIGHT = 0.1060 g	PEN CONSTANT = 10.7900 ul/pF
PEN WEIGHT = 69.4370 g	THETA = 140.0000 DEGREB
PEN+SAM WEIGHT = 69.5430 g	GAMMA = 485.0000 dyn/cn
PEN+SAM+Hg WEIGHT = 117.4190 g	FILL PRESSURE = 13.4 PSIA
PEN VOLUME = 3.6220 cc	Hg DENSITY = 13.5340 g/cc
STEM VOLUME = 0.4120 cc	HEAD CORR. FACTOR = 4.640

INTRUSION (PRESSURIZATION) DATA SUMMARY

TOTAL INTRUSION VOLUME = 0.0/46 cc/g
TOTAL PORE AREA = 22.0083 m2/g
MEDIAN PORE DIAMETER (VOLUME) = 0.0120 um
MEDIAN PORE DIAMETER (AREA) = 0.0107 um
AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A) = 0.0136 um
BULK DENSITY = 1.2539 g/cc
APPARENT (SKELETAL) DENSITY = 1.3832 g/cc
% CAPILLARY = 1.9186

CUMULATIVE SURFACE AREA PER GRAM % vs. PORE DIAMETER (micrometers)
 Maximum Pore Surface = 22,0083 m²/g

INCREMENTAL PORE VOLUME PER GRAM % vs. PORE DIAMETER (micrometers)
 Maximum Incremental Volume = 0,0124 cc/g

INCREMENTAL SURFACE AREA PER GRAM vs. PORE DIAMETER (micrometers)
Maximum Incremental Surface Area = 6.2524 m²/g

DIFFERENTIAL VOLUME PER GRAM % vs. PORE DIAMETER (micrometers)
 Maximum Differential Volume = 10,3430cc/g um