

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Química de São Carlos

**ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS  
A PARTIR DE AMIDOS DE MANDIOCA MODIFICADOS (CATIÔNICO,  
ETERIFICADO E OXIDADO).**

**Aline Cristina Sabadini**

*Tese apresentada ao Instituto de  
Química de São Carlos, da  
Universidade de São Paulo, para  
obtenção do título de Mestre em  
Ciências (Físico-Química).*

**Orientadora: Profa. Dra. Agnieszka J. Pawlicka Maule**

**São Carlos  
2007.**

"As ciências têm as raízes  
amargas, porém os frutos são doces." (Aristóteles)



Dedico esta tese aos meus pais, **Luiz Roberto e Ana Zilda**, que sempre me apoiaram em todos os momentos.

## **AGRADECIMENTOS**

A Profa. Dra. Agnieszka Pawlicka pelos conselhos, pela orientação, pela amizade, pela paciência, compreensão e principalmente por ter confiado em mim para desenvolver o trabalho.

Ao Douglas pelas sugestões, discussões e principalmente pela ajuda mesmo estando longe.

Aos técnicos do CAQUI (Sylvana, Carlinhos e Mauro) pelas análises realizadas.

A minha amiga Ellen por agüentar as minhas infinitas perguntas, pelas discussões sobre o trabalho e pelos conselhos. Obrigada!

Aos meus amigos Rodrigo e Marins pelas conversas divertidas nos momentos de descontração e pelos cafezinhos.

Ao César que me auxiliou muito durante o trabalho.

A todos os colegas do grupo de Físico-química Orgânica que sempre estiveram dispostos a ajudar.

A Gilmara que sempre me ajudou em tudo, principalmente nas análises térmicas.

Ao meu pai (Roberto) e minha mãe (Ana) por me apoiarem sempre e por me incentivarem a fazer mestrado mesmo sem bolsa, e principalmente por estarem comigo nos momentos difíceis, que passamos “apertados” para que eu pudesse estudar. Obrigada mesmo!

Ao meu irmão (Rodrigo) por me agüentar nos momentos em que meu humor não estava nada bem e pelas comidinhas gostosas que ele sempre fez quando eu estava cheia de trabalho.

Ao meu irmão (Marcelo) por tocar na guitarra as músicas que eu pedia.

Ao meu namorado Rafael que agüentou vários momentos de fúria e egoísmo, permanecendo sempre ao meu lado.

Aos meus queridos amigos: Juliana, Fabiana, Fábio, Thelma, Lidiane, Rafael e César pelos almoços, pelas partidas de sinuca, pelo boliche, pelas festas e pelos inimigos e amigos secretos, sempre tão animados.

Agradeço também a todos aqueles que me atrapalharam e que de alguma forma me fizeram mal e principalmente a todos que não acreditaram em mim, pois estes certamente me tornaram mais forte para enfrentar todos os problemas.

E por fim agradeço a todos aqueles que me ajudaram e que colaboraram para que eu pudesse realizar o trabalho. Muito obrigada!



## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Amido.....	4
1.2 – Plastificante.....	12
1.3 - Eletrólitos Sólidos Poliméricos (SPEs).....	15
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....	21
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL.....	22
3.1 - Preparação dos filmes.....	22
3.2 – Métodos. ....	23
3.2.1- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	23
3.2.2 - Análises Térmicas.....	30
3.2.2.1 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	30
3.2.2.2 - Análise Termogravimétrica (TG).....	32
3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
3.2.4 - Análise por espectroscopia no infravermelho (FT-IR).....	34
3.2.5 - Análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	35
3.2.6 – Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	36
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1 - Análises espectroscópicas das amostras dos amidos de mandioca. ....	39
4.1.1 – FTIR.....	39
4.1.2 – RMN.....	40
4.2 - Cromatografia de permeação de gel (GPC).....	45
4.3 - Medidas de condutividade iônica dos SPEs.....	50

4.3.1 - ESPs a base de amido de mandioca eterificado.....	52
4.3.2 - ESPs a base de amido de mandioca catiônico.....	59
4.3.3 - ESPs a base de amido de mandioca oxidado.....	62
4.3.4 - Comparação das condutividades iônicas dos ESPs a base de amido de mandioca catiônico, eterificado e oxidado.....	65
4.4 - Resultados de energia de ativação.....	70
4.5 - Análises térmicas.....	72
4.5.1 – DSC.....	72
4.5.2 – TGA.....	75
4.5.2.1 - Resultados da amostras dos amidos em forma de pós.	75
4.5.2.2 - Resultados da amostras dos ESPs a base de amido eterificado e plastificado com glicerol.....	77
4.6 - Análises microscópicas dos SPEs.....	80
4.6.1 - Micrografias dos filmes dos SPEs a base de amido de mandioca eterificado.....	80
4.6.2 - Micrografias dos filmes dos ESPs a base de amido de mandioca catiônico.....	82
4.6.3 - Micrografias dos filmes dos ESPs a base de amido de mandioca oxidado.....	84
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	86
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

**LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

$T_g$  = Temperatura de transição vítrea

ESP = Eletrólito sólido polimérico

FTIR = Infravermelho com Transformada de Fourier

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

UV-Vis = Espectroscopia na região do Ultravioleta visível

EG = Etileno Glicol

DSC = Calorimetria diferencial de varredura

TG = Termogravimetria

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

EIE = Espectroscopia de impedância eletroquímica

R = Resistência ( $\Omega$  ou  $S^{-1}$ )

C = Capacitância

Z = Impedância

$Z'$  = Impedância real

$Z''$  = Impedância imaginária

ac = Corrente alternada

dc = corrente contínua

$\sigma$  = Condutividade (S/cm)

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Estrutura química de amilose.....	5
Figura 1.2: Estrutura química e representação de amilopectina.....	5
Figura 1.3: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos grânulos de amido de mandioca (Manihot esculenta).....	8
Figura 1.4: Modos de solvatação dos cátions ( $\text{Li}^+$ ) pelos átomos de oxigênio de uma cadeia polimérica: (a) solvatação por uma única cadeia; (b) solvatação por duas cadeias.....	16
Figura 1.5: Esquema de funcionamento de uma janela eletrocromica.....	19
Figura 3.1: Diagrama de impedância.....	25
Figura 3.2: Representação de um circuito RC//.....	27
Figura 3.3: Célula de medida utilizada nos experimentos de determinação de condutividade dos filmes: (1) contato do eletrodo superior (tubo de inox fechado na parte inferior); (2) tampa de Teflon <sup>®</sup> com rosca; (3) torneira para conectar a bomba de vácuo; (4) junta em vidro; (5) fio de cobre para estabelecer o contato com o metal, Kovar; (6) eletrodo superior (maior do lado esquerdo) e inferior (menor do lado direito); (7) guia do porta amostra (Teflon <sup>®</sup> ) e (8) eletrodo inferior feito em Kovar.....	28
Figura 3.4: Visão do porta-amostra no forno com a porta aberta.....	29
Figura 3.5: Sistema utilizado para a realização das medidas de condutividade dos filmes: (1) potenciostato; (2) forno EDG; (3) cela de condutividade; (4) termopar; (5) leitor de temperatura.....	29

Figura 3.6: Transições termo-mecânicas de um polímero semi cristalino.....	31
Figura 4.1: Espectros de IR das amostras dos amidos de mandioca catiônico, oxidado, eterificado e nativo.....	40
Figura 4.2: Estrutura química para o amido nativo discriminando os hidrogênios.....	41
Figura 4.3: Estrutura química para o amido eterificado discriminando os hidrogênios.....	42
Figura 4.4: Estrutura química para o amido catiônico discriminando os hidrogênios.....	42
Figura 4.5: Estrutura química para o amido oxidado discriminando os hidrogênios.....	43
Figura 4.6: Espectro de RMN do amido de mandioca eterificado.....	44
Figura 4.7: Espectro de RMN do amido de mandioca catiônico.....	44
Figura 4.8: Espectro de RMN do amido de mandioca oxidado.....	45
Figura 4.9: Curva de Calibração.....	47
Figura 4.10: Resultados da GPC dos amidos de mandioca, nativo, oxidado e eterificado. ....	49
Figura 4.11: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de glicerol em função da concentração ([O]/[Li]) de LiClO <sub>4</sub> .....	53
Figura 4.12: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de glicerol e contendo diferentes concentrações de LiClO <sub>4</sub> .....	54

concentrações de $\text{LiClO}_4$ .....	
Figura 4.13: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca eterificado, plastificado com 25% de glicerol e contendo $[\text{O}]/[\text{Li}]=10$ e 12 de $\text{LiClO}_4$ .....	55
Figura 4.14: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca eterificado, plastificado com 50% de etileno glicol e contendo $[\text{O}]/[\text{Li}]=30$ de $\text{LiClO}_4$ .....	56
Figura 4.15: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de glicerol e contendo $[\text{O}]/[\text{Li}]=30$ de $\text{LiClO}_4$ .....	58
Figura 4.16: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca catiônico, plastificado com 30% de glicerol e com diferentes concentrações de $\text{LiClO}_4$ .....	59
Figura 4.17: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca catiônico, plastificado com 30% de glicerol e contendo diferentes concentrações de $\text{LiClO}_4$ .....	60
Figura 4.18: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca catiônico, plastificado com 30% de etileno glicol e contendo diferentes concentrações de $\text{LiClO}_4$ .....	61
Figura 4.19: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca catiônico, plastificado com 50% de etileno glicol e contendo $[\text{O}]/[\text{Li}]=8$ de $\text{LiClO}_4$ .....	62
Figura 4.20: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca oxidado, plastificado com 30% de glicerol e contendo diferentes concentrações de $\text{LiClO}_4$ .....	63

concentrações de $\text{LiClO}_4$ .....	
Figura 4.21: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca oxidado com ajuste VTF, plastificado com 30% de etileno glicol e contendo $[\text{O}]/[\text{Li}]=20$ de $\text{LiClO}_4$ .....	64
Figura 4.22: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca oxidado, plastificado com 50% de etileno glicol e contendo $[\text{O}]/[\text{Li}]=30$ de $\text{LiClO}_4$ .....	65
Figura 4.23: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca oxidado, catiônico e eterificado plastificados com 30% de glicerol e contendo $[\text{O}]/[\text{Li}]=8$ de $\text{LiClO}_4$ .....	67
Figura 4.24: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca oxidado, catiônico e eterificado plastificados com 30% de glicerol e contendo $[\text{O}]/[\text{Li}]=10$ de $\text{LiClO}_4$ .....	68
Figura 4.25: Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca catiônico e eterificado plastificados com 30% de etileno glicol e contendo $[\text{O}]/[\text{Li}]=10$ de $\text{LiClO}_4$ .....	69
Figura 4.26: Log da condutividade em função da razão $[\text{O}]/[\text{Li}]$ , para as amostras de amido com 30% de glicerol, a temperatura de $30^\circ\text{C}$ .....	71
Figura 4.27: Análise calorimétrica de filme de ESP a base de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de glicerol e contendo $10[\text{O}]/[\text{Li}]$ de $\text{LiClO}_4$ .....	73
Figura 4.18: Análise calorimétrica de filme de ESP a base de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de etileno glicol e contendo $10[\text{O}]/[\text{Li}]$ de $\text{LiClO}_4$ .....	74
Figura 4.29: Análise calorimétrica de filme de ESP a base de amido de	

mandioca eterificado, plastificado com 30% de glicerol e contendo 10[O]/[Li] de LiClO <sub>4</sub> .....	74
Figura 4.30: Análises calorimétrica de filme de ESP a base de amido de mandioca oxidado, plastificado com 30% de etileno glicol e contendo 12[O]/[Li] de LiClO <sub>4</sub> .....	75
Figura 4.31: Análises termogravimétrica dos pós dos amidos de mandioca eterificado, catiônico e oxidado.....	76
Figura 4.32: Análise termogravimétrica do ESP a base de amido de mandioca oxidado, plastificado com 30% de glicerol e contendo [O]/[Li]=30 de LiClO <sub>4</sub> .....	78
Figura 4.33: Análise termogravimétrica do ESP a base de amido de mandioca catiônico, plastificado com 25% de glicerol e contendo [O]/[Li]=10 e 25 de LiClO <sub>4</sub> .....	79
Figura 4.34: Análise termogravimétrica do ESP a base de amido de mandioca oxidado, plastificado com 30% de glicerol e etileno glicol e contendo [O]/[Li]=8 e 10 de LiClO <sub>4</sub> .....	79
Figura 4.35: Micrografia de filme de ESP a base de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de glicerol e contendo 10[O]/[Li] de LiClO <sub>4</sub> . 500 e 20000x.....	81
Figura 4.36: Micrografia de filme de ESP a base de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de glicerol e contendo 30[O]/[Li] de LiClO <sub>4</sub> ; 500 e 20000x.....	82
Figura 4.37: Micrografia de filme de ESP a base de amido de mandioca catiônica, plastificado com 30% de glicerol e contendo 10[O]/[Li] de LiClO <sub>4</sub> ; 500 e 20000x.....	83

Figura 4.38: Micrografia de filme de ESP a base de amido de mandioca catiônica, plastificado com 30% de glicerol e contendo 30[O]/[Li] de $\text{LiClO}_4$ ; 500 e 20000x.....	83
Figura 4.39: Micrografia de filme de ESP a base de amido de mandioca oxidada, plastificado com 30% de glicerol e contendo 10[O]/[Li] de $\text{LiClO}_4$ ; 500 e 20000x.....	84
Figura 4.40: Micrografia de filme de ESP a base de amido de mandioca oxidada, plastificado com 30% de glicerol e contendo 30[O]/[Li] de $\text{LiClO}_4$ ; 500 e 20000x.....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Características de alguns amidos comerciais.....	6
Tabela 1.2 - Estimativa dos mercados de amido e derivados (em toneladas) na indústria brasileira, 1997.....	10
Tabela 4.1 - Deslocamento químico para os hidrogênios.....	43
Tabela 4.2 - GPC padrão.....	46
Tabela 4.3 - Resultados obtidos por GPC.....	48

## RESUMO

O preparo de eletrólitos sólidos poliméricos (ESPs) a partir de amidos de mandioca modificados (catiônico, eterificado e oxidado) com o objetivo de aplicação em, por exemplo, dispositivos eletrocromáticos é descrito nesse trabalho.

Os materiais estudados foram obtidos a partir de amidos de mandioca modificados quimicamente (catiônico, eterificado e oxidado) plastificados com glicerol e etileno glicol e tendo como sal, o perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ).

Para um estudo completo foi investigada a influência do plastificante e do sal nas propriedades dos ESPs.

Para o glicerol foram utilizadas concentrações em massa de 25 e 30%, e para o etileno glicol, variações de 30 a 50%.

Em relação ao sal de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ), as concentrações foram: 8,10,12,15,20 e 30  $[\text{O}]/[\text{Li}]$ , onde  $[\text{O}]$  é referente aos mols de oxigênio presentes no amido e plastificante (glicerol ou etileno glicol), e  $[\text{Li}]$  referente aos mols do íon  $\text{Li}^+$ .

A caracterização do material obtido foi feita utilizando-se as técnicas básicas de caracterização de materiais tais como: análises térmicas (DSC, TG), medidas óticas (IR), visualização da superfície das amostras através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância magnética nuclear (RMN) e como a mais importante, medidas de condução iônica, através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), onde as amostras plastificadas com 30% de glicerol em relação à massa de amido apresentaram as melhores propriedades de condutividade, aderência e estabilidade para amostras com amido eterificado, tendo um máximo de condutividade de  $3,45 \cdot 10^{-6}$  S/cm para na quantidade de sal na razão 15 $[\text{O}]/[\text{Li}]$ . Em amostras contendo amido catiônico, obtiveram-se valores parecidos de condutividade quando plastificados com etileno glicol, nas razões de sal de lítio igual a 10 $[\text{O}]/[\text{Li}]$ , 15 $[\text{O}]/[\text{Li}]$  e 20 $[\text{O}]/[\text{Li}]$ , no entanto o melhor valor de condutividade ocorreu em filmes plastificados com 30% de etileno glicol e 08  $[\text{O}]/[\text{Li}]$ , apresentando o valor de  $1,55 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Para amostras contendo amido oxidado, pode-se concluir que filmes contendo 30% de etileno glicol e sal na concentração de 8 $[\text{O}]/[\text{Li}]$  apresentam melhores resultados de condutividade iônica.

Também foi observado em algumas amostras, que a condutividade em função da temperatura varia linearmente com o aumento da temperatura, mas para amostra com baixa concentração de sal, não se observa mais essa linearidade ( $[\text{O}]/[\text{Li}]=30$ ). Isto significa que as espécies responsáveis pela condução estão inseridas em uma matriz que ora coopera com o deslocamento dos íons (Modelo VTF característico para amostras entrecruzadas e em concentrações altas de sal ( $[\text{O}]/[\text{Li}]=8$ ) estes movimentos parecem não ter grandes influências no transporte iônico (Modelo Arrhenius); caso das amostras plastificadas.

## ABSTRACT

Natural polymers are very interesting matrix to obtain solid polymeric electrolytes (SPE). The principal advantage comes from its particularly interesting biodegradation properties due to the natural precedence and also very low cost and good physical and chemical properties. These polymers contain heteroatoms in its structure and for this reason can complex protons or lithium ions leading to the ionic conduction. Among different natural polymers, starch-based SPEs show good opto-electrochemical characteristics and can be applied in electrochemical devices. This work presents the results of cassava starch derivatives-based electrolytes, which were characterized by impedance spectroscopy (EIS), thermal analysis (TGA and DSC) and scanning microscopy (SEM). The SPEs samples were obtained from cationic, etherified and oxidated starches plasticized with glycerol and ethylene glycol and containing lithium salt  $\text{LiClO}_4$ . Different compositions of SPEs i.e. salt and plasticizer quantities were investigated, where it was observed that the ionic conductivity results obtained for these SPEs varied from  $10^{-9}$  S/cm to  $10^{-4}$  S/cm at room temperature depending on the sample and increased following Arrhenius or VTF ionic conductivity models. The best results of ionic conductivity values of  $1,55 \cdot 10^{-3}$  S/cm were obtained for SPEs oxidized starch plasticized with 30% of ethylene glycol and containing 08 [O]/[Li]. Thermal analysis using thermogravimetry (TGA) was performed in order to observe the change in degradation temperature caused by the changes performed on the samples. Good conductivity results combined with transparency and good adhesion to the electrodes have shown that starch-based SPEs are very promising materials to be used as solid electrolytes in electrochromic devices.



## **Capítulo 1 – Introdução**

As tendências mundiais para o avanço científico e tecnológico na área de novos materiais destacam a importância da utilização de fontes renováveis, como matéria-prima, além dos resíduos industriais e agro-industriais nos processos de produção. A utilização de resíduos minimiza os problemas ambientais ligados ao seu acúmulo e colabora com a reciclagem das diversas matérias-primas nobres. As fontes renováveis também são de grande interesse, principalmente aquelas obtidas de plantas de rápido crescimento<sup>1</sup>. O desenvolvimento de novos materiais caminha positivamente, uma vez que as indústrias competem o tempo todo entre si para conquistar o mercado, intensificando assim o desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes renováveis. Grandes progressos foram atingidos utilizando-se como matéria prima substâncias agrícolas a base de carboidratos, como por exemplo, polímeros naturais, dentre os quais se destacam a celulose, o amido e a quitina. Entre esses três exemplos, estudos têm demonstrado que o amido é particularmente interessante devido à combinação atrativa de preço e facilidade na obtenção, sendo totalmente biodegradável formando dióxido de carbono e água<sup>2-4</sup>.

A biomassa vegetal (fonte renovável) é muito rica em polissacarídeos que hoje em dia são aproveitados principalmente para a produção de papel e alimentos<sup>1</sup>.

Tanto o amido como a celulose são polissacarídeos encontrados em plantas. Enquanto o amido está acumulado em raízes, sementes e frutos, a celulose faz parte da estrutura dos tecidos lenhosos de plantas superiores <sup>5,6</sup>.

Após a celulose, o amido é o principal carboidrato fotosintetizado por meio da energia solar, é reserva de várias plantas e fonte de energia para muitos organismos, inclusive o homem. As principais fontes de amido são os cereais e os tubérculos, e sua produção mundial é estimada em 18 milhões de toneladas, dos quais aproximadamente 10 milhões correspondem à extração do amido de milho, que é comparativamente mais barato e abundante, em relação aos amidos produzidos de trigo, tapioca, batata e outras fontes.

A obtenção do amido é relativamente simples. Primeiramente os cereais são submetidos ao processo de moagem com água, cujo produto, o amido na forma de pó branco, insolúvel em água fria, é filtrado, centrifugado e secado, obtendo-se o polímero na forma granular.

A prática e o uso industrial de produtos amiláceos e mais recentemente, do próprio amido, vem se desenvolvendo desde um período muito primitivo. Há milênios o homem aprendeu como utilizar as plantas amiláceas para obter alimentos e bebidas tão importantes quanto o pão e a cerveja <sup>7</sup>.

Descrições das técnicas de processamento de matérias-primas amiláceas constam da história da civilização. Foram encontradas tiras de papiros egípcios, coladas entre si com uma pasta adesiva obtida de amido gomificado, datando de 4.000-3.500 anos a.C. Esse papel primitivo era tratado de maneira a reter tinta, mostrando notável avanço tecnológico. Documentos romanos datados de 23 a 74 d.C. descreviam outras fontes datadas de 130 a.C., onde

papiros haviam sido modificados com o uso de pastas de amido de forma que já pareciam papel primitivo.

Uma das primeiras descrições da extração de amido foi dada por Cato em um tratado Romano de Agricultura, escrito em 170 d. C.

Em 1719, Leenwenhoek, o inventor do microscópio, realizou estudos sobre as dimensões apresentadas pelos grânulos de amido, que estão entre as maiores partículas sub-microscópicas encontradas na natureza. A partir daí, muitas outras observações foram feitas e possibilitaram o avanço dos conhecimentos sobre a estrutura do amido.

No século XIX, o amido era um artigo comum no comércio Europeu. Suas propriedades começavam a se tornarem conhecidas. Uma das maiores descobertas dessa época foi a de Kirchoff, que em 1811 comprovou ser possível produzir açúcar do amido por hidrólise ácida.

Em 1821 descobriu-se a dextrinização do amido através de um incêndio numa fábrica têxtil em Dublin, que utilizava amido para engomagem dos fios. Quando o fogo foi extinto observou-se que parte do amido armazenado havia se transformado em cinzas pelo calor e com isso dissolvia-se facilmente na água para produzir uma pasta espessa e adesiva.<sup>7</sup>

O uso do amido para produzir bioplásticos iniciou-se nos anos 70, e, portanto, a noção de TPS (Termo Plastic Starch) é recente, e é uma das principais pistas de pesquisa para produção de materiais biodegradáveis. O amido não é um verdadeiro termoplástico, mas na presença de um plastificante (água, glicerina, sorbitol, etc.), altas temperaturas (90-180°C), e cisalhamento, ele derrete e flui. Para obter um amido termoplástico é necessário que o amido

perca sua estrutura granular semicristalina e adquira comportamento similar ao de um termoplástico derretido<sup>8,9</sup>.

### **1.1 Amido**

O termo amido não é fácil de ser definido precisamente, porque ele pode receber uma série de definições, dependendo do contexto em que este é usado. Entretanto de um modo geral ele é usado para descrever o principal polissacarídeo de reserva energética, encontrado nos tecidos fotossintéticos e muitos tipos de órgãos de armazenamento como, sementes, caules e raízes.

Pela legislação brasileira em portaria do Ministério da Saúde (BRASIL, 1978), a denominação amido refere-se ao polissacarídeo de reserva de partes aéreas vegetais e fécula refere-se ao polissacarídeo proveniente das partes subterrâneas dos vegetais<sup>10</sup>.

O amido do ponto de vista químico difere da celulose, devido principalmente a duas propriedades básicas: os anéis de glicose ligados pelos átomos de carbono 1 e 4 formando as ligações  $\alpha$  ao invés de  $\beta$  como na celulose e a segunda diferença é a sua composição. O amido é composto de amilose (Figura 1.1) e amilopectina (Figura 1.2).

Amilopectina é um polímero formado pelas cadeias ramificadas que contêm em torno 1000 unidades de glicose, ramificadas em ligações  $\alpha$ -1,6-glicosídeas a cada 25 unidades, enquanto que a amilose é formada de cadeias lineares e é

composta por cerca de 250-300 unidades de glicose em ligações  $\alpha$ -1,4-glicosídeas, lembrando a estrutura da celulose.

A relação destes dois polímeros no amido depende da sua origem, entretanto quase sempre há predominância de amilopectina. Em valores médios, o amido de mandioca apresenta 17% de amilose e cerca de 83 % de amilopectina, teores estes diferentes do milho que apresenta 24% de amilose e 76% de amilopectina, e de batata com 20 % de amilose e 80% de amilopectina

11.

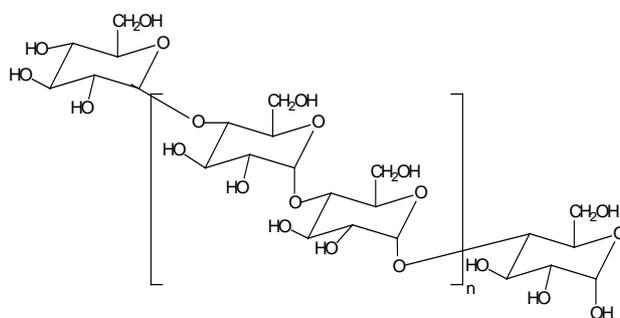


Figura 1.1 . Estrutura química de amilose

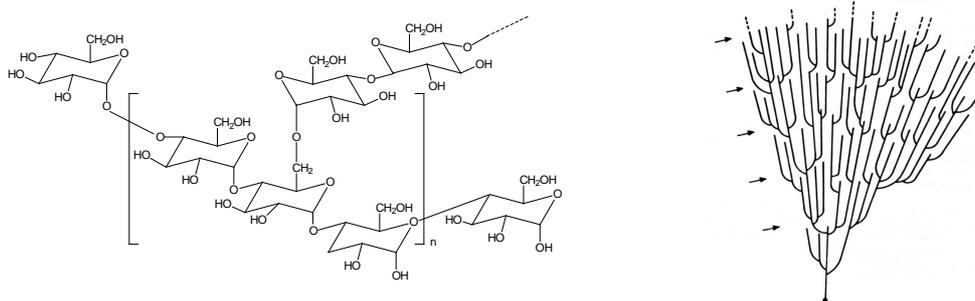


Figura 1.2. Estrutura química e representação de amilopectina.

O amido apresenta diferentes propriedades conforme a origem botânica, notadamente na forma e tamanho dos grânulos, na proporção entre amilose e amilopectina, capacidade de absorção de água e temperatura de gelatinização<sup>10, 12</sup>.

A estrutura do amido está intimamente ligada ao seu desenvolvimento na célula viva. O amido armazenado nas células das sementes, das raízes, dos tubérculos, etc., acha-se aí depositados como grânulos mais ou menos brilhantes, apresentando formas e dimensões diversas<sup>7</sup>. Algumas das características de amido de diferentes origens estão apresentadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Características de alguns amidos comerciais

<b>Amido</b>	<b>Milho</b>	<b>Trigo</b>	<b>Arroz</b>	<b>Tapioca</b>	<b>Batata</b>	<b>Sagu</b>
<b>Origem</b>	<b>Semente</b>	<b>Semente</b>	<b>Semente</b>	<b>Raiz</b>	<b>Raiz</b>	<b>Medula</b>
Tamanho do grânulo (µm)	5-26	3-35	3-8	5-35	15-100	10-70
Temperatura de gelatinização (°C)	62-72	58-64	68-78	49-70	59-68	60-67
Amilose (%)	28	25	19	20	25	26
Amilose (DP)	480	-	-	1050	850	-
Amilopectina(DP)	1450	-	-	1300	2000	-

Grânulos de amido apresentam estruturas cristalinas, que proporcionam padrões específicos de difração de raios-X, sendo classificado como tipo A, B

ou C. A forma polimórfica do tipo C é considerada uma mistura dos tipos A e B. O tipo C ainda pode ser classificado com Ca, Cb ou Cc, de acordo com sua proximidade com as estruturas típicas do tipo A ou B.

O padrão A é característico do amido de cereais, o padrão B do amido de tubérculos, de frutas, de milho com alto teor de amilose e dos amidos retrogradados. O padrão C é característico do amido de algumas leguminosas<sup>7</sup>.

O tamanho e a forma dos grânulos de amido são característicos da planta de origem. As formas encontradas para o amido de mandioca são: redonda, oval, truncada, poligonal e cilíndrica, de acordo com Rickard et al (1991) ou redonda, cupuliforme, mitriforme, sacciforme, pentagonal arredondada, conexa-bicôncova ou hexagonal arredondada, de acordo com Rosenthal et al. (1974). Na figura abaixo pode-se ver os grânulos de amido de mandioca através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ampliado 1440 vezes (Figura 1.3).<sup>7</sup>

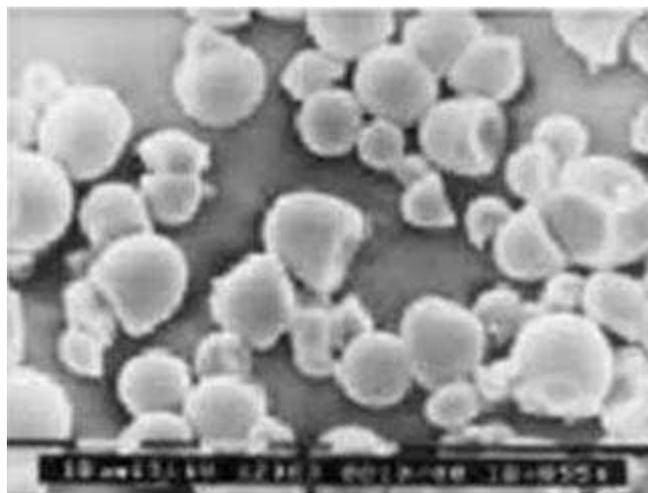


Figura 1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos grânulos de amido de mandioca (*Manihot esculenta*)<sup>7</sup>.

Por causa de sua estrutura granular, o amido não é usado para fabricação de fibras, como a própria celulose, mas recentemente começou-se o estudo de compósitos a base de amido para fabricação de materiais biodegradáveis. Devido às suas ligações  $\alpha$ -glicosídicas o amido é comestível, uma vez que se encontram no organismo humano enzimas que catalisam a hidrólise destas ligações. Além da indústria alimentícia o amido encontrou também o uso na preparação de colas, na indústria papelreira ou de fibras sintéticas.

Como poderia se esperar as modificações usadas para a derivatização de celulose podem ser aplicadas ao amido. O nitro amido é um explosivo bastante útil, o acetato forma as películas transparentes usadas industrialmente para colar o papel e tecidos<sup>13</sup>.

Triacetato de amilose forma fibras parecidas as de acetato de celulose, mas com a resistência menor. Os éteres de hidroxietila são usados como colas e éter de allila é usado como substância filmógena que seca ao ar livre.

Para preencher as várias demandas para funcionalidades em produtos amiláceos diferentes, o amido processado industrialmente pode ser modificado enzimaticamente, fisicamente ou quimicamente. Na maioria das modificações químicas do amido, normalmente deferidas como derivatizações químicas, a forma granular é mantida e grupos hidroxilas são parcialmente substituídos produzindo éteres ou ésteres de amido, assim como amidos aniônicos e catiônicos. Outros tipos de derivações químicas são a oxidação, ligação cruzada e enxerto (*grafting*)<sup>7</sup>.

Estas modificações físicas e químicas do amido podem gerar materiais termoplásticos, que representam produtos com melhores qualidades físico-químicas e maiores facilidades de processamento. Deste modo um tratamento apropriado, pode aumentar as propriedades funcionais do amido natural para a produção de termoplásticos biodegradáveis. Alguns dados sobre a estimativa dos mercados de amido e derivados em 1997 estão apresentados na tabela 1.2

<sup>7</sup>.

Tabela 1.2 – Estimativa dos mercados de amido e derivados (em toneladas) na indústria brasileira, 1997.

Tipo de amido	Setor alimentar				Setor papelero		Têxtil	Outros	Total
	Doces	Biscoitos	Alimentos em pó	Outros	Papel	Papel ondulado			
Amido Nativo	2.100	26.500	93.000	109.100	66.300	43.500	20.000	77.000	437.500
Amido modificado	2.800			1.500	29.900	4.300	30.000		68.300
Catiónico					1.800	200			2.000
Anfótero					24.300				24.300
Pre gelatinizado			100	300	100	50	100	18.000	18.650
Amido hidrolisado (xarope de glicose)	141.200	800	3.100	30.400			200	1.000	176.700
Glicose em pó	200	100	300	5.100			100		5.800
Xarope de maltose				271.500					271.500
Maltodextrina	400	300	2.800	14.400			300		18.200
<b>Total</b>	<b>146.500</b>	<b>27.700</b>	<b>99.300</b>	<b>432.300</b>	<b>122.400</b>	<b>48.050</b>	<b>50.700</b>	<b>96.000</b>	<b>1.022.950</b>

Fonte: Informações pessoais e relatório do CERAT/UNESP (1997).

Materiais termoplásticos de amido são obtidos de amido granular misturado com plastificantes formando um compósito, que permitem a sua fusão abaixo da temperatura de decomposição. O material termoplástico pode ser moldado na forma de filmes, o que é interessante do ponto de vista de sua futura eventual aplicação como eletrólito sólido. Por outro lado, estes materiais são sistemas complexos, visto que as estruturas dependem principalmente das variações nas condições de processamento <sup>14,15</sup>.

Além de amidos nativos, cada vez mais as indústrias de alimentos usam amidos modificados, como:

- Indústria de sorvetes: Alguns amidos, como o amido oxidado, podem ser utilizados para dar corpo aos sorvetes e como estabilizante.

- Produção de pudins e sobremesas: Amidos modificados com ligações cruzadas como o catiônico e pré-gelatinizados, são usados na produção de pré-mixes tais como pudins instantâneos. Podem também servir como espessante.

- Produto de panificação: amidos com ligações cruzadas, estabilizados ou não, são usados como espessantes em recheios de tortas, cremes para recheios ou coberturas, etc.

- Macarrões instantâneos: além de amidos nativos, as formulações de macarrões podem incorporar amidos pré gelatinizados.

- Produtos extrudados: Segundo Wang et al, os amidos nativos não resistem bem a temperaturas altas e corte, envolvidos nos processos de expansão com extrusora. A quebra de grânulos de amido deixa a massa grudenta e favorece a perda de sua capacidade de retenção de água. Para resolver o problema utilizam-se então amidos modificados com ligações cruzadas, que permitem melhor capacidade de retenção de água e viscosidade mais estável.

Balas e caramelos: O amido fornece a textura e controla o tempo de preparo das balas gelatinosas. Os amidos geralmente utilizados são aqueles com alto teor de amilose, que reduz o tempo de preparo e aumenta a firmeza da bala.

Já os amidos com baixa viscosidade são usados como agentes ligantes em gomas de mascar.<sup>7</sup>

## **1.2 – Plastificante**

Um plastificante é definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como sendo a substância incorporada em um material, geralmente um elastômero (que são macromoléculas que exibem elasticidade à temperatura ambiente) ou um plástico (polímero que em algum estágio de seu processamento torna-se fluido e passível de ser moldado ou remoldado por ação isolada ou conjunta de calor e pressão) conferindo a estes materiais propriedades adequadas ao processamento e proporcionando características adequadas ao artefato que se pretende utilizar, como aumento da flexibilidade e compatibilidade<sup>2, 16</sup>.

Um plastificante pode diminuir o ponto de fusão, abaixar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e diminuir a cristalinidade. No entanto, em temperaturas abaixo da  $T_g$ , polímeros vítreos podem apresentar transições secundárias, onde os subgrupos ou cadeias laterais podem oscilar ou mover-se livremente. Esta transição é importante para o comportamento mecânico do material, pois diminui a sua característica quebradiça<sup>2, 17-19</sup>

Os plastificantes podem ser usados para influenciar o envelhecimento dos produtos de padaria a base de amido que se pronuncia no endurecimento e deteriorização destes produtos. Estes processos de envelhecimento geralmente são provocados pela retrogradação, que é um processo de

recristalização irreversível. Entretanto a taxa de retrogradação, por exemplo, em pão é fortemente reduzida pela adição de monoglicerídeos os quais interagem inicialmente com amilopectina amorfa. Também Van Soest et al. mostraram que aumento da concentração de glicerol em amido de milho gelatinizado diminui a taxa de retrogradação <sup>2, 20</sup>.

A maioria dos plastificantes são líquidos de baixa volatilidade e viscosidade. Em muitas circunstâncias, eles são misturados para fornecer uma ampla escala de propriedades físicas em um único polímero. Tem sido postulado que a adição do plastificante reduz as forças intermoleculares dos polímeros e aumenta o volume livre. As principais considerações para a seleção de um plastificante com a finalidade de modificar as propriedades de um sistema polimérico são: compatibilidade, permanência, envelhecimento e seu efeito sobre outras propriedades. O plastificante deve permanecer na mistura durante o tempo de vida útil do produto. Um plastificante deve ser capaz de se misturar uniformemente e homogêneo e permanecer no polímero mesmo quando resfriado ou aquecido e também em temperatura ambiente <sup>21</sup>.

Para escolher um plastificante deve-se considerar a sua eficiência para modificar as propriedades desejáveis, tão bem como otimizar os efeitos em outras propriedades. No entanto, o plastificante pode degradar-se por reação química, radiação ou outras condições externas. Ele também pode afetar outras propriedades físicas do polímero, como adesão, propriedades elétricas, inflamabilidade e toxicidade. Assim é necessário um grande cuidado na escolha do plastificante, para que este não modifique ou anule os efeitos e limitações desejadas no produto <sup>2, 22</sup>.

Os plastificantes podem ser classificados pela massa molar, estrutura molecular, compatibilidade, eficiência ou propósito de aplicação. De um ponto de vista analítico, os plastificantes podem ser classificados pelas suas estruturas moleculares porque a estrutura molecular está diretamente relacionada com a polaridade e flexibilidade molecular, nas quais afetarão suas propriedades.

A incorporação do plastificante no amido tem sido bastante explorado, devido ao fato do material obtido ser totalmente biodegradável, reduzindo assim, a agressão ao meio ambiente.

Um dos plastificantes mais utilizados para a obtenção do amido termoplástico é o glicerol, pois este possui em sua estrutura grupos hidroxila (OH), os quais formam ligações de hidrogênio com a amilopectina, favorecendo o distanciamento entre as suas cadeias, promovendo assim um abaixamento na temperatura de transição vítrea, e tornando o material mais maleável <sup>15</sup>.

Há um grande interesse comercial em obter eletrólitos sólidos poliméricos com altos valores de condutividades ( $\geq 10^{-5}$  S/cm), com a finalidade de utilizá-los em baterias de lítio ou em dispositivos eletrocromicos. Dessa forma, foi descoberto em recentes estudos, que a adição de plastificantes polares capazes de formar um complexo com o íon lítio, favorece um aumento na condutividade iônica dos eletrólitos. Além de plastificar o polímero, o plastificante, tem como principal função separar as cargas (íons) que estão complexadas com o polímero e promover uma dissociação do sal, contribuindo assim para maior condutividade iônica do eletrólito <sup>2,17,23,24</sup>.

### **1.3 Eletrólitos Sólidos Poliméricos**

Os polímeros desde sua descoberta no começo do século XX sempre foram considerados como materiais isolantes e também esta propriedade, entre várias outras, era aproveitada para introdução dos polímeros na nossa vida cotidiana. Entretanto, as descobertas do final do século passado demonstram que polímeros também podem conduzir tanto elétrons como íons. As pesquisas sobre polímeros condutores eletrônicos, lideradas pelos três pesquisadores: Allan MacDiarmid, Allan Heeger e T.Shirakawa, agraciados pelo premio Nobel em 2000 confirmaram a possibilidade de outras modernas aplicações de polímeros em substituição aos metais ou algumas cerâmicas.

Nos últimos anos, desde os trabalhos de P.V.Wright et al<sup>25</sup>, as pesquisas tem enfatizado o desenvolvimento de eletrólitos sólidos poliméricos, ou seja, materiais que consistem em um sal dissolvido em uma matriz polimérica, que representam uma alternativa promissora para a substituição de eletrólitos líquidos e cristais inorgânicos, os quais são aplicados em dispositivos eletrocromicos, sensores e baterias<sup>2,25</sup>.

A partir deste momento vários pesquisadores começaram se interessar pelo assunto de eletrólitos sólidos poliméricos tentando propiciar a estes novos materiais a condutividade iônica próxima aos eletrólitos líquidos através de modificação destes materiais como também através da incorporação de outras substâncias que possam aumentar a mobilidade de portadores de carga<sup>15,26</sup>.

Um eletrólito sólido polimérico (ESP) pode ser definido como um polímero polar neutro, complexado com um sal metálico uni ou divalente MX, onde M

representa geralmente, um metal alcalino ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) e X um contra-íon, por exemplo,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , cujo movimento deve ser bastante lento para que não participe da condução iônica<sup>2,27</sup>.

A cadeia polimérica contendo os átomos de oxigênio na sua estrutura molecular, como, por exemplo, o poli(óxido de etileno) (PEO), propicia a dissociação do sal e a solvatação dos cátions. Assim, a condução iônica corresponde ao transporte de íons através do material.

A Figura 1.4 mostra esquematicamente as interações, doador/acceptor (solvatação) dos íons  $\text{Li}^+$  pelos segmentos de cadeia polimérica que contém átomos de oxigênio.

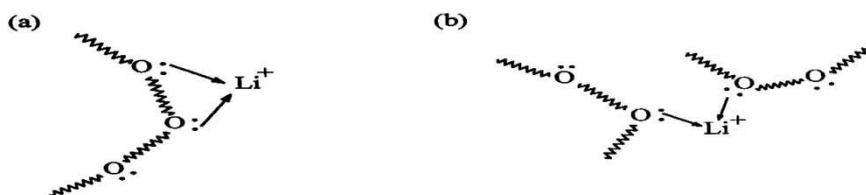


Figura 1.4 – Modos de solvatação dos cátions ( $\text{Li}^+$ ) pelos átomos de oxigênio de uma cadeia polimérica: (a) solvatação por uma única cadeia; (b) solvatação por duas cadeias<sup>28</sup>.

Uma alternativa para promover o enriquecimento da mobilidade dos íons no polímero pode ser feita pela adição de plastificantes nos eletrólitos sólidos. Por exemplo, Kelly et al<sup>15</sup>, mostraram que a condutividade do PEO-( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) pode ser aumentada para  $10^{-4}$  S/cm, a  $40^\circ\text{C}$ , com a adição de 20% de poli(etileno glicol) dimetil eter (PEGDME). O principal efeito do plastificante, de acordo com o autor, foi aumentar a condutividade. A adição dos plastificantes também pode resultar em diminuição da cristalinidade do polímero e com isso

aumentar a movimentação das suas cadeias <sup>19</sup>. Os plastificantes agem como lubrificantes entre as cadeias, diminuindo a interação entre elas. Entre diversos plastificantes utilizados podem ser destacados os carbonatos de polipropileno e etileno, devido a sua alta permissividade, eles dissolvem o PEO e o sal, melhorando assim a condutividade, mesmo utilizando pequenas frações do plastificante <sup>15,29-31</sup>.

A natureza do sal e do polímero, bem como o grau de cristalinidade do polímero e a concentração do sal, podem mudar as propriedades dos eletrólitos sólidos de conduzir íons, geralmente em função da temperatura. De uma maneira geral os melhores valores de condutividade são obtidos com sais que possuem energia de arranjo relativamente pequena devida a um ânion volumoso que seja a base conjugada de um ácido forte. Por outro lado o polímero deve ter baixa energia coesiva e uma alta flexibilidade, favorecidas por uma baixa Tg, pois como já foi mencionado, uma baixa Tg favorece o transporte iônico, uma vez que os movimentos de segmentos do polímero, levam a um rápido deslocamento iônico. A flexibilidade das cadeias poliméricas aumenta na fase amorfa do polímero onde é maior a presença de transportadores de carga, e conseqüentemente aumenta a mobilidade iônica <sup>2,32</sup>.

Além do tipo do sal utilizado a condutividade iônica do sistema pode ser influenciada pela sua concentração, no entanto o aumento da concentração de sal na matriz polimérica, acima de um certo valor limite característico para cada sistema, ao invés de propiciar uma maior condutividade iônica, pode favorecer a associação iônica, que leva ao aumento da viscosidade e da temperatura de transição vítrea do sistema <sup>2,33</sup>.

Shriver et al<sup>15</sup> constataram que a condutividade aumenta com a diminuição da energia reticular do sal. Por exemplo,  $\text{LiBF}_4$  que apresenta uma energia reticular de  $699 \text{ kJmol}^{-1}$ , possui uma alta condutividade comparada com o  $\text{LiSCN}$  com uma energia reticular de  $807 \text{ kJmol}^{-1}$ . Entretanto, como o  $\text{LiClO}_4$  possui uma energia reticular de  $723 \text{ kJmol}^{-1}$ , o valor da condutividade não apresentou uma grande diferença entre  $\text{LiBF}_4$  e  $\text{LiClO}_4$ , pois as energias reticulares são próximas<sup>15,34</sup>.

A interpretação dos resultados da condutividade do eletrólito em função da temperatura é complexa e existem alguns modelos matemáticos que auxiliam essa interpretação. Esses modelos matemáticos podem ser aplicados a fim de quantificar a mobilidade iônica em função da temperatura e efeitos de agregação do sal. Quando a movimentação dos íons não resulta do compartilhamento da movimentação do polímero (matriz), é definido como um comportamento da condutividade em função da temperatura do tipo Arrhenius. Entretanto, quando o transporte dos íons é feito com o auxílio dos movimentos da cadeia polimérica da matriz onde o sal é dissolvido, temos um comportamento com relação ao modelo VTF (Vogel-Tammam-Fulcher) e WLF (Williams-Landel-Ferry)<sup>2,35,36</sup>.

Um dos parâmetros utilizados para caracterizar a capacidade de solvatação de um solvente é o valor da sua constante dielétrica. Quanto maior for a constante dielétrica do solvente, maior será a habilidade em separar as cargas, diminuindo assim a probabilidade de formação de pares iônicos. Em solventes de baixa constante dielétrica, como benzeno ( $\epsilon = 2,27$ ), a energia de solvatação é muito baixa, desta forma é esperada a formação de pares iônicos. Para solventes com constante dielétrica menor que 7, os pares iônicos AB

predominam sobre os íons  $A^+$  e  $B^-$ , até mesmo a baixas concentrações ( $10^{-5}$  M).

As principais vantagens dos eletrólitos sólidos poliméricos são: propriedades mecânicas favoráveis, fácil fabricação dos filmes de tamanhos desejáveis, e uma habilidade para formar um contato efetivo entre eletrodo e eletrólito.

Os eletrólitos sólidos podem ser também aplicados em outros sistemas modernos como, por exemplo, dispositivos electrocrômicos. Na Figura 1.5 é representado um esquema de funcionamento de um dispositivo chamado de janela electrocrômica utilizando como filme electrocrômico o  $WO_3$  e contra eletrodo o filme de  $CeO_2-TiO_2$ , e um eletrólito sólido de PEO com lítio. O funcionamento deste dispositivo é devido à aplicação de um pequeno potencial ou corrente que provocam a redução da camada electrocrômica, no caso  $WO_3$ , alterando sua coloração de transparente para azul.

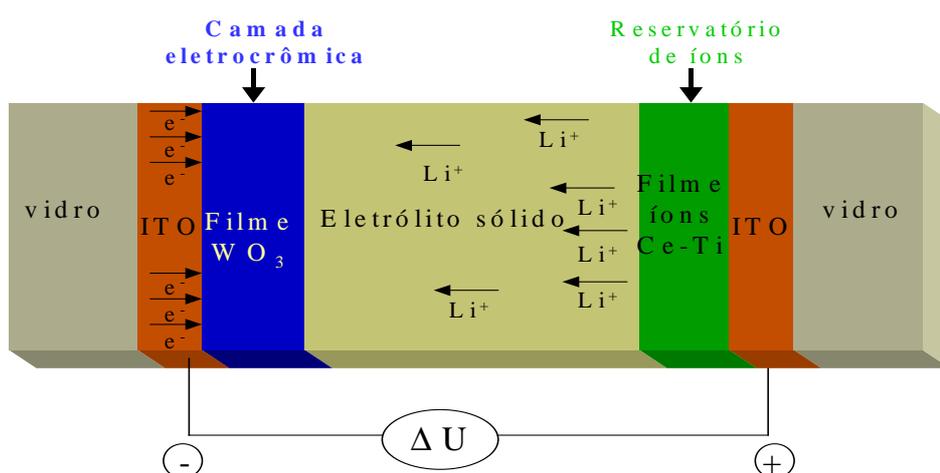


Figura 1.5 – Esquema de funcionamento de uma janela electrocrômica.

A aplicação do potencial contrário promove a reação inversa onde o lítio inserido no filme de  $WO_3$  e retirado, e a janela volta a ser transparente. Há alguns anos atrás, foi proposto por Gandini et al <sup>15</sup> um novo tipo de eletrólito sólido polimérico de baixo custo, baseado em polímeros naturais. A maior parte das amostras estudadas foram filmes transparentes de hidroxietilcelulose (HEC) enxertada com diisocianatos de poli(óxido de etileno) e contendo o sal de lítio ( $LiClO_4$ ). Estes eletrólitos sólidos poliméricos apresentaram uma condutividade iônica de aproximadamente  $2,08 \times 10^{-5}$  à  $40^\circ C$  e  $8,8 \times 10^{-4} S.cm^{-1}$  à  $60^\circ C$ . Seguindo esta idéia, este trabalho propõe o amido modificado como material de partida para obtenção de novos ESP. O amido como a celulose é um polímero natural e possui uma estrutura química muito parecida com a celulose, logo ele também pode ser modificado química e fisicamente, através de reações de enxertia com diisocianatos ou pela plastificação com água ou glicerol <sup>15,37-46</sup>.

Neste contexto este trabalho teve como objetivo a obtenção de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido de mandioca modificado e plastificado, tendo como principal aplicação à utilização destes eletrólitos em dispositivos electrocrômicos como janelas electrocrômicas <sup>15,47</sup>.

## **Capítulo 2 – Objetivos**

Tendo em vista poucos trabalhos publicados na área de eletrólitos sólidos poliméricos naturais, o estudo proposto envolverá basicamente a preparação e caracterização de materiais a base de amido de mandioca modificado com objetivo de obter novos sistemas sólidos de condução iônica para aplicação, por exemplo, em dispositivos eletrocromáticos. Para a obtenção de melhores valores de condutividade iônica foram utilizados dois tipos de plastificantes (glicerol e etileno glicol) em diferentes concentrações, e como sal foi usado perclorato de lítio também em diversas concentrações.

## **Capítulo 3 – Parte Experimental**

### **3.1 - Preparação dos filmes**

Foram utilizados amidos de mandioca modificados (catiônico, eterificado e oxidado) com massa igual a 1200mg, que foram dispersos em água (30 mL) e em seguida submetidos à aquecimento por 2 horas a uma temperatura de aproximadamente 100°C. Este procedimento foi feito com a finalidade de efetuar o rompimento dos grânulos de amido. A dispersão foi então resfriada a temperatura ambiente e o plastificante adicionado em diversas proporções em relação à massa do amido.

Deixou-se então a solução sob agitação por cerca de uma hora, para que ocorresse uma melhor homogeneização. Adicionou-se então o sal, perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ) também em diversas concentrações ( $[\text{O}]/[\text{Li}]$ ), onde [O] se refere aos mols de oxigênio presentes no amido e no plastificante, e [Li] é referente aos mols de íons  $\text{Li}^+$ .

Após a solubilização total do sal, a solução foi dispersa em uma placa de Teflon<sup>®</sup> e seca numa estufa durante 48 horas a uma temperatura de 40°C. A amostra foi então guardada em um dessecador e analisada através dos métodos descritos.

## 3.2 – Métodos

### 3.2.1- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica muito importante para a determinação das propriedades elétricas em eletrólitos sólidos poliméricos <sup>48</sup>.

A grande vantagem dessa técnica é a facilidade no tratamento de dados, pois conhecendo-se as componentes reais e imaginárias da impedância do sistema pode-se obter vários parâmetros físicos associados a estes. Pode-se também associar a este sistema, circuitos elétricos equivalentes compostos por componentes elétricos. Isto pode ser feito por um ajuste de curvas, a partir do qual se obtêm os valores de elementos envolvidos no circuito. Com tais informações é possível fazer um tratamento dos resultados, o que consiste na construção de modelos matemáticos baseados em teorias plausíveis, que possam explicar os resultados obtidos <sup>2,49</sup>.

A EIE como o seu nome sugere mede a impedância do sistema analisado sendo que este termo é análogo ao termo resistência e ambas são as grandezas que medem a resistência ao fluxo de elétrons ou de corrente iônica. Assim, medindo-se a resistência ao fluxo é possível chegar-se ao valor da condutividade do material, no caso o eletrólito. Em circuitos dc (corrente contínua), somente resistores produzem o efeito de resistência ao fluxo. Entretanto, em circuitos ac (corrente alternada), dois outros elementos, capacitores e indutores, também contribuem para que ocorra resistência ao fluxo iônico ou eletrônico <sup>50,51</sup>.

O princípio da técnica de impedância (EIE) consiste em aplicar uma pequena perturbação senoidal de tensão, a uma dada frequência, em uma célula que contém a amostra entre dois eletrodos, gerando assim uma corrente alternada. Em corrente alternada, são requeridos dois parâmetros para relacionar o fluxo de corrente ao potencial aplicado. Um que representa a oposição ao fluxo de cargas e é igual à razão entre a voltagem e a corrente máxima,  $V_{\max}/I_{\max}$ , e o outro parâmetro,  $\theta$ , que é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente. A combinação desses fatores representa a impedância da célula ( $Z$ ). Geralmente, para uma célula eletroquímica, tanto a magnitude da impedância como seu ângulo de fase são função da frequência aplicada<sup>52</sup>.

Além do fato de utilizar uma simples célula incorporando um eletrodo inerte de bloqueio, em que pode ser usado para determinar as propriedades eletrolíticas, os dados obtidos pela técnica de corrente alternada, levam a informações não somente sobre a migração de longo alcance dos íons como também sobre o fenômeno de polarização que ocorre dentro da célula, como, por exemplo, a relaxação dos íons capturados<sup>53,54</sup>.

Na teoria de corrente alternada, onde a frequência é diferente de zero, a equação que rege este fenômeno é:  $E=IZ$ , onde,  $E$  é a voltagem alternada,  $I$  a corrente alternada e  $Z$  a impedância.

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

linear em médias e baixas frequências<sup>35,50</sup>. Este comportamento é comumente observado em eletrólitos sólidos poliméricos, como apresentado na Figura 3.1.

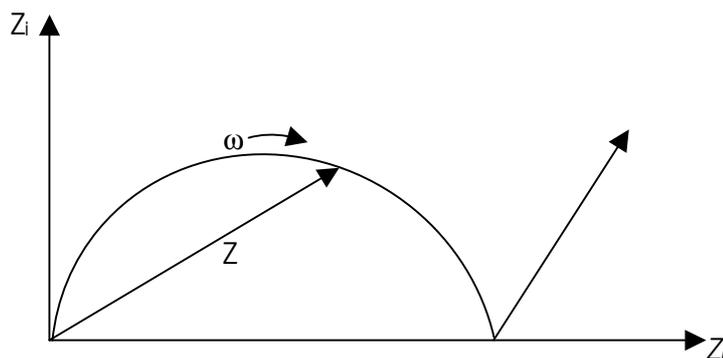


Figura 3.1. Diagrama de impedância.

Desta forma, a impedância pode ser representada como um ponto sobre um diagrama de fase, onde cada frequência de medida é representada por uma separação de pontos sobre um diagrama de vetores. A distância do ponto à origem corresponde à magnitude da impedância e o ângulo formado com o eixo das abscissas corresponde à diferença de fase ( $\theta$ ) entre a corrente obtida e a voltagem aplicada,  $\omega$  é a frequência angular (Figura 1.6)<sup>50,52</sup>.

O valor da condutividade do eletrólito,  $\sigma$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  ou S/cm), pode ser calculado usando a Equação 1 onde o valor R pode ser considerado como  $Z_r$  ou parte real de impedância Z, L (cm) a espessura da amostra (eletrólito) e A ( $\text{cm}^2$ ) a área da superfície da amostra coberta pelos eletrodos<sup>50,52</sup>.

$$\sigma = L / (RA) \text{ (Equação 1)}$$

A impedância é um vetor quantidade, envolvendo magnitude e a fase, onde cada ponto pode ser representado em um diagrama vetorial. A representação da impedância neste diagrama é análoga à representação do número complexo em um plano complexo. Assim a impedância, pode convenientemente ser representada por um número complexo. Por esta razão ela é freqüentemente chamada de impedância complexa, sendo representada pelo símbolo  $Z^*$  <sup>35</sup>.

A impedância de um resistor não possui componente imaginária, no entanto a impedância de um capacitor não tem componente real. Seu componente imaginário é uma função da capacitância e freqüência. Assim, a impedância do capacitor varia inversamente com a freqüência, logo em altas freqüências a ela tende a zero. Entretanto, em baixas freqüências (aproximando da corrente dc) a sua impedância tende ao infinito. Portanto é por isso que as extrapolações para a determinação da resistência do eletrólito acontecem geralmente em altas a médias freqüências, pois assim diminui a contribuição da parte capacitiva <sup>55</sup>.

Para eletrólitos sólidos poliméricos nos cálculos da resistência do material é usado geralmente um circuito RC//, representado na Figura 3.2.

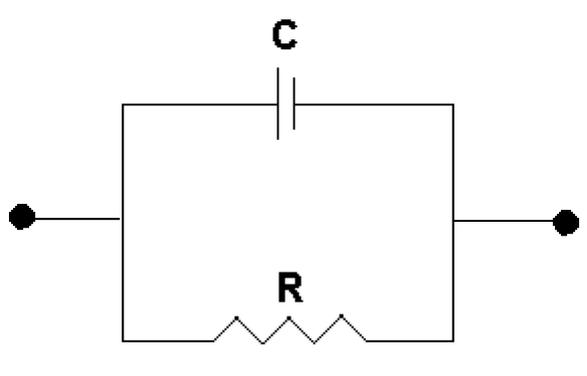


Figura 3.2 - Representação de um circuito RC//.

O diagrama de impedância foi obtido através do impedancímetro Eco Chemie-Autolab PGSTAT 30 (Figura 3.5), com módulo FRA2, acoplado a um micro-computador, num intervalo de frequência de 10 Hz a  $10^6$  Hz com amplitude de 5 mV. As medidas foram realizadas a vácuo, e a diferentes temperaturas (de ambiente até 80°C), o aquecimento da célula foi realizado com o auxílio de um forno EDG %P, equipado com um termopar alocado ao lado da amostra para permitir a leitura direta da temperatura do sistema.

O sistema utilizado para a determinação da condutividade está representado na Figura 3.3. As amostras de superfície e espessura variável são prensadas entre dois eletrodos de aço (6) inoxidável, polidos e contidos numa guia de porta-amostras de Teflon<sup>®</sup> (7). Este é colocado ao fundo de uma célula de medida. Os contatos elétricos são o fundo metálico da célula (Kovar) (8) e a haste de aço inoxidável (1) posicionada sobre o eletrodo superior. A célula foi concebida de tal forma a permitir a prensagem da amostra sob vácuo (3). Um termopar posto ao lado da amostra, no interior do tubo permitiu a leitura direta da temperatura do sistema.

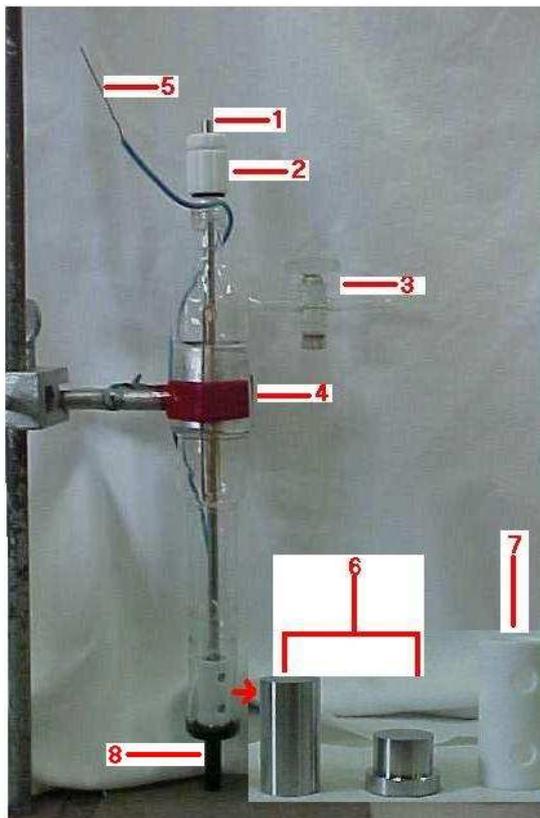


Figura 3.3 - Célula de medida utilizada nos experimentos de determinação de condutividade dos filmes: (1) contato do eletrodo superior (tubo de inox fechado na parte inferior); (2) tampa de Teflon<sup>®</sup> com rosca; (3) torneira para conectar a bomba de vácuo; (4) junta em vidro; (5) fio de cobre para estabelecer o contato com o metal, Kovar; (6) eletrodo superior (maior do lado esquerdo) e inferior (menor do lado direito); (7) guia do porta amostra (Teflon<sup>®</sup>) e (8) eletrodo inferior feito em Kovar.

O aquecimento da célula (da temperatura ambiente até 80°C) foi realizado com auxílio de um forno EDG 5P que está ilustrado na Figura 3.4.

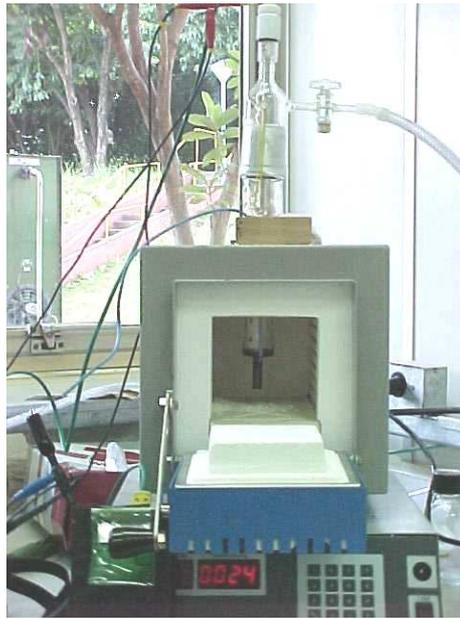


Figura 3.4 - Visão do porta-amostra no forno com a porta aberta.

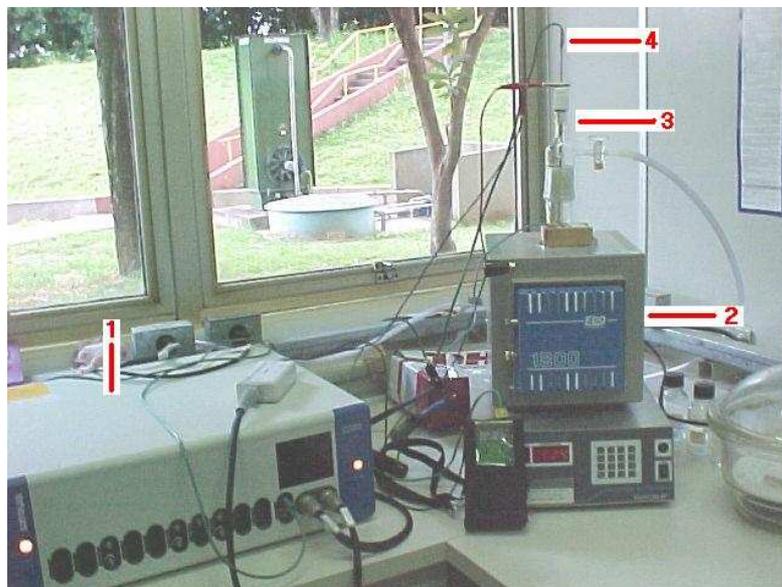


Figura 3.5 - Sistema utilizado para a realização das medidas de condutividade dos filmes: (1) potenciostato; (2) forno EDG; (3) cela de condutividade; (4) termopar; (5) leitor de temperatura.

### **3.2.3 - Análise Térmica**

#### **3.2.3.1 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)**

A técnica de análise por calorimetria diferencial exploratória tem como objetivo registrar temperaturas de transição através da comparação de temperaturas da amostra e de uma referência que é totalmente inerte dentro da faixa de temperatura ensaiada.

O procedimento experimental consiste em colocar uma quantidade de amostra em um porta amostra, e uma outra no outro porta amostra, ambos de alumínio, geralmente vazia, como referência. Submetem-se as duas a um aquecimento controlado, e há uma comparação da temperatura da amostra com a do material de referência, no decorrer da análise, quando ocorre uma modificação térmica na amostra como, por exemplo, fusão ou uma mudança na estrutura que provoca uma relaxação das cadeias, haverá uma compensação térmica (aquecimento ou resfriamento), a fim de manter ambas na mesma temperatura. Se a temperatura da amostra é maior que a de referência, temos um processo endotérmico, caso contrário, processo exotérmico. A quantidade de energia envolvida no processo é exatamente equivalente à quantidade de energia absorvida ou liberada na transformação. O seu registro fornece uma medida calorimétrica direta da energia de transição <sup>56</sup>.

Desta maneira, é possível registrar as transições importantes, como a temperatura de transição vítrea e a temperatura de início de degradação; estas resultam em picos endotérmicos ou exotérmicos no gráfico de quantidade de calor versus temperatura. <sup>36</sup> Para a obtenção das curvas de DSC utilizou-se um

aparelho DSC 2910 - Differential Scanning Calorimeter - TA Instruments e para HPC sistema SHIMADZU DSC-50. As corridas foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min numa faixa de temperatura de -100 a 100 °C sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 20mL/min); colocando-se a amostra em porta-amostra de alumínio.

### Transição Vítreas.

Ocorre entre a cocção e o resfriamento do amido. Esta mudança é devida a parte amorfa do amido. Quando os sólidos semi-cristalinos são aquecidos, em todos podem ser observadas mudanças de fase. Estas propriedades podem ser observadas em partículas através de suas propriedades visco elásticas.<sup>7</sup>

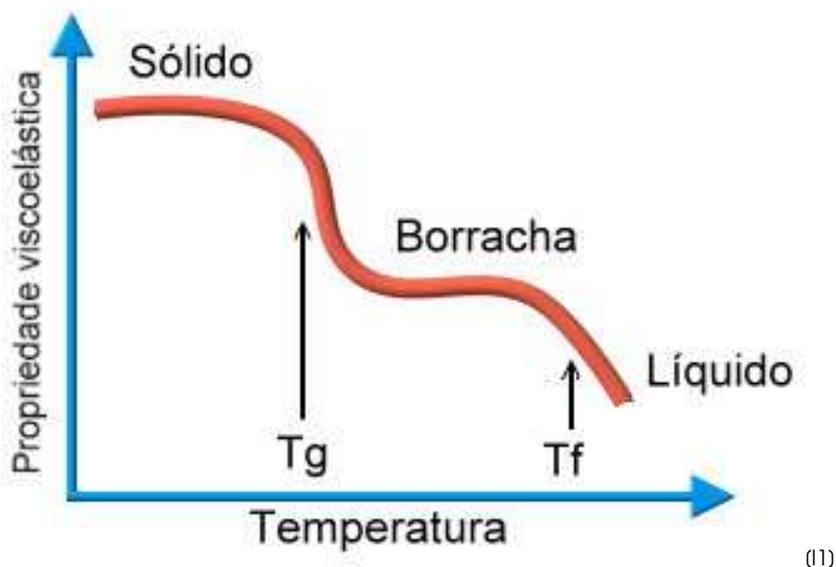


Figura 3.6- Transições termo-mecânicas de um polímero semi cristalino.

Na Figura acima observa-se a primeira transição vítrea a uma temperatura  $T_g$ , quando passa de um sólido rígido a um sólido elástico. Esse fenômeno ocorre porque acima desta temperatura as partes amorfas podem mover-se. A uma temperatura mais alta,  $T_f$ , ocorre a fusão que leva a formação de um líquido.<sup>7</sup>

### **3.2.3.2 - Análise Termogravimétrica (TG)**

A análise termogravimétrica permite observar a perda de massa da amostra em função da temperatura. Nem todas as transições da amostra resultam em perda de massa, como fusão, cristalização e transição vítrea, mas com fenômenos como dessorção, absorção, sublimação e decomposição podem ser observados. Esta técnica é utilizada para caracterizar a estabilidade térmica de polímeros em várias condições experimentais<sup>15</sup>.

O resultado da análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho<sup>2</sup>.

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um equipamento SHIMADZU TGA-50, cadinho de platina, atmosfera dinâmica de nitrogênio, com velocidade de fluxo de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min, massa aproximadamente 3 mg e variação de temperatura de ambiente (25°C) a 800°C<sup>15</sup>.

### **3.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O MEV é considerado o mais potente modo para se produzir imagens de alta resolução e contraste e seu principal aspecto de formação da imagem é um feixe de elétrons altamente focado em um pequeno diâmetro (5 nm), que é sequencialmente escaneado sobre a superfície da amostra em um campo regular de exploração sob o comando da bobina eletromagnética provida de uma microscópica coluna <sup>2</sup>.

Através do MEV pode-se observar a morfologia da superfície do polímero, sua orientação e as possíveis mudanças realizadas, como por exemplo, plastificação.

As superfícies das amostras de amido plastificadas com glicerol e etileno glicol e tendo o perclorato de lítio como sal, foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura digital, marca LEO modelo 440. Os filmes foram colocados sobre uma fita adesiva de carbono, no porta-amostra de alumínio e recobertas com ouro, com espessura de recobrimento de 20 nm. A corrente de feixe utilizada foi de 1 pA e a potencia do feixe de 15 kV. Os filmes foram previamente secos em estufa à 40°C antes de serem fixados no porta-amostra <sup>15</sup>.

### 3.2.5 - Análise por espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

Uma molécula pode absorver energia proveniente de radiação eletromagnética, sofrendo vários tipos de excitação como a eletrônica, rotacional, mudança de spin e deformação de ligação, entre outras. A diferença de intensidade entre o feixe de referência e a do feixe transmitido mede a quantidade de radiação absorvida. Os números de onda de absorção relativos ao modo de vibração dependem da força de ligação química entre dois átomos, e a intensidade de absorção da diferença de momento dipolar nesta mesma ligação. Sendo assim, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem basicamente na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite ao químico, através de simples exame do espectro e consulta a tabelas, caracterizar a função química a qual pertence o composto <sup>3,55</sup>.

Através desta técnica pode-se observar algumas mudanças estruturais na molécula, ou seja, principalmente se houve desaparecimento ou formação de novos grupos químicos, os quais são claramente detectados na região do infravermelho <sup>55</sup>.

As análises espectroscópicas no infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Spectrum 1000 da Perkin-Elmer com transformada de Fourier. Equipamento este pertence ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM – UFSCar/UNESP. O

espectro foi obtido com 24 repetições, leitura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , e resolução igual a 2  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram prensadas na forma de pastilhas com KBr (grau espectroscópico) na proporção de 100:1 KBr/amostra. Tanto o KBr como as amostras foram previamente secas em estufa a vácuo a 60°C por 24 h e, depois, misturadas e trituradas. As amostras trituradas com KBr foram novamente secas em estufa a vácuo, a 60°C, por 24 h. Após esse período, as amostras com KBr foram prensadas e imediatamente colocadas no aparelho para análise.

### **3.2.6 - Análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)**

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma técnica amplamente usada para o estudo da estrutura molecular dos compostos. Baseia-se na alteração do número quântico spin em função de um campo magnético externo. A excitação do núcleo, ou a sua oscilação de uma orientação para outra, é detectada como uma voltagem induzida, resultando da absorção de energia do campo de radiofrequência<sup>36</sup>. A área sob o pico depende do número total de núcleos que estão oscilando. De acordo com o ambiente químico dos núcleos excitados a intensidade do campo magnético para a excitação sofre um deslocamento. Pode também ocorrer um desdobramento do “pico de oscilação”, o que é devido ao acoplamento de vários núcleos, ou seja, acoplamento de spin. Dentre os núcleos

paramagnéticos, com número quântico spin igual a  $n/2$ , os mais utilizados para estudo de estruturas moleculares são os de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  <sup>36</sup>.

Os espectros de RMN foram obtidos com um espectrômetro Varian (Unity 400), utilizando uma sonda de sólido da Doty. O pulso de  $^1\text{H}$  foi de  $4\mu\text{s}$ , enquanto que os espectros foram obtidos com 1024 pontos e processados com 4096 pontos. Os deslocamentos químicos foram medidos em relação ao tetrametilsilano via hexametilbenzeno como referência secundária (pico aromático em 132,3 ppm). Nos experimentos foram acumulados 1000 transientes. As amostras foram solubilizadas em DMSO deuterado e foram medidas em rotores de zircônia de 5mm de diâmetro, com frequência de rotação em torno de 11kHz.

### **3.2.7 – Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)**

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é um dos métodos mais empregados de separação e análise de materiais poliméricos. Uma solução polimérica é injetada em colunas, preenchidas por partículas contendo poros de tamanhos definidos. O volume de solvente contido no interior dos poros corresponde ao volume da fase estacionária e o intersticial às partículas corresponde ao volume da fase móvel. Moléculas cujo tamanho é maior que o tamanho dos poros não conseguem se difundir nesses poros (fase estacionária), permanecendo na fase móvel. Por outro lado moléculas pequenas se difundem pela fase estacionária, necessitando assim de uma quantidade maior de solvente para alcançar a eluição da coluna. Desta forma,

as moléculas de maior massa molar têm um tempo de retenção na coluna inferior ao tempo de retenção de moléculas de massa molar menor <sup>55</sup>.

Para efetuar estas análises fez-se uma curva de calibração utilizando 10 padrões de pullulan – American Polymer, na concentração de 3 mg/2mL de eluente.

Utilizou-se um cromatógrafo com as seguintes características:

**COLONAS:** Pré-col. Ultrahydrogel™ + 3 colunas em série Ultrahydrogel™ Linear (Waters).

Ultrahydrogel™ Linear : 7,8 mm DI x 300 mm comprimento (cada coluna).

Enchimento: gel de metacrilato entrecruzado - (gel inorgânico baseado em sílica gel).

Limite de exclusão da coluna Ultrahydrogel™ Linear (PEO) : 500 – 5.000.000.

**ELUENTE:** solução 0,1N NaNO<sub>3</sub> / PH = 11,5.

**FLUXO:** 0,8 mL/min.

**PRESSÃO:** 22 Kg/cm<sup>2</sup>.

**DETECTOR (ch1):** IR.

**DETECTOR (ch2):** UV/254nm.

**TEMPERATURA:** 35°C

**LOOP:** 20uL.

**Equipamento: Cromatógrafo Líquido HP-SEC** . Marca: Shimadzu equipado com: Bomba (modelo LC-10AD); Controlador de Sistema (modelo SCL-10 A); Detector de Índice de Refração Diferencial (modelo RID 6 A); Detector Espectrofotométrico UV-Visível (modelo SPD-10AV); Forno para coluna (modelo CTO-10 A); Processador de dados - Cromatopac (modelo C-R7AE) e Injetor de amostras / 20 $\mu$ L – Rheodyne (modelo 7125), dados tratados com GPC Software para CLASS-LC10.

**As amostras foram preparadas do seguinte modo:**

SOLUÇÃO 1 = 450 mg amostra amido + 15 mL de NaOH 1M, sob agitação a temperatura ambiente por 2 h.

Amido Nativo: 450 mg amostra amido + 15 mL de NaOH 1M, sob agitação a temperatura 65°C por 30 min.

SOLUÇÃO 2 = 2 mL da solução 1 + 4 mL de eluente . Esta solução 2 foi filtrada em membrana de fibra de vidro de porosidade 1,0  $\mu$ m e injetada no mesmo dia para análise . (volume de injeção = 20  $\mu$ L).

## **4 - Resultados e Discussão**

Os eletrólitos sólidos poliméricos (ESPs) foram obtidos usando amidos de mandioca modificados, sendo estes: amido eterificado, catiônico e oxidado. As amostras de amidos foram gentilmente cedidas pela empresa Avebe do Brasil. Tais amidos foram submetidos às técnicas de caracterização como espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear. Através da cromatografia de permeação em gel (GPC) pode-se estudar a distribuição de massa molecular das amostras de amidos de mandioca modificados.

### **4.1 Análises espectroscópicas das amostras dos amidos de mandioca**

#### **4.1.1 FTIR**

A Figura 4.1 apresenta os espectros de infravermelho para os amidos: nativo, eterificado, catiônico e oxidado, onde se pode observar uma banda larga em  $3391\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento dos grupos hidroxila O-H, que participam de formação de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. A banda em  $2935\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento assimétrico C-H,  $1649\text{ cm}^{-1}$  a água adsorvida na estrutura do amido e em  $1420$  e  $1348\text{ cm}^{-1}$  a deformação angular da ligação C-H. O estiramento da ligação C-O de éter aparece em  $1155\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento da ligação C-O de álcool em  $1029\text{ cm}^{-1}$ .

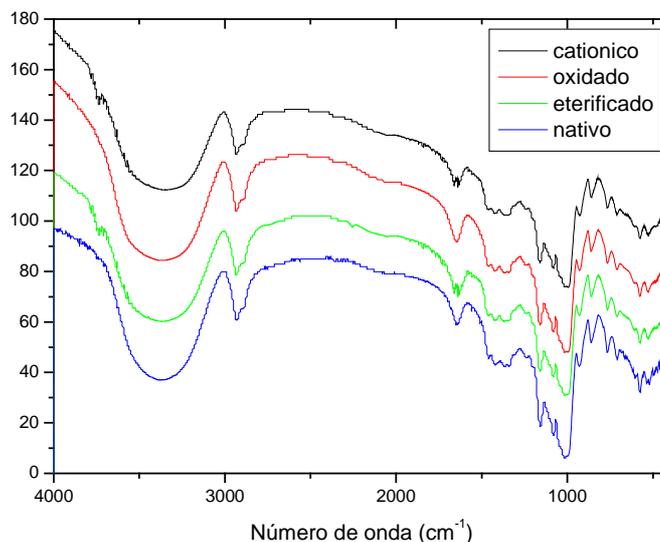


Figura 4.1. Espectros de IR das amostras dos amidos de mandioca catiônico, oxidado, eterificado e nativo.

#### 4.1.2 RMN

Espectros de RMN de macromoléculas são usualmente diferentes dos espectros apresentados pelas moléculas de baixa massa molar de igual constituição química. Isto ocorre devido às características particulares das macromoléculas, tal como alta viscosidade e baixa mobilidade. Obviamente os sinais detectados são referentes às unidades repetitivas do polímero em questão. No entanto, quando há diferentes configurações da cadeia polimérica, aparecem no espectro do polímero outros picos referentes a um mesmo grupo ou unidade repetitiva, os quais não são equivalentes magneticamente <sup>55</sup>.

Os espectros de 1H-RMN dos amidos modificados estão representados nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, onde pode-se verificar a presença dos picos em: 5,72 e 5,66 ppm para o amido catiônico e 5,86 e 7,67 ppm para o amido oxidado que indicam a formação do grupo carbonila, no entanto, de acordo com os valores obtidos para o amido oxidado, pode ter ocorrido quebra de algumas cadeias poliméricas durante o processo de oxidação. Os valores de deslocamento químico para os hidrogênios das amostras analisadas por 1H-RMN estão apresentados na Tabela 1.

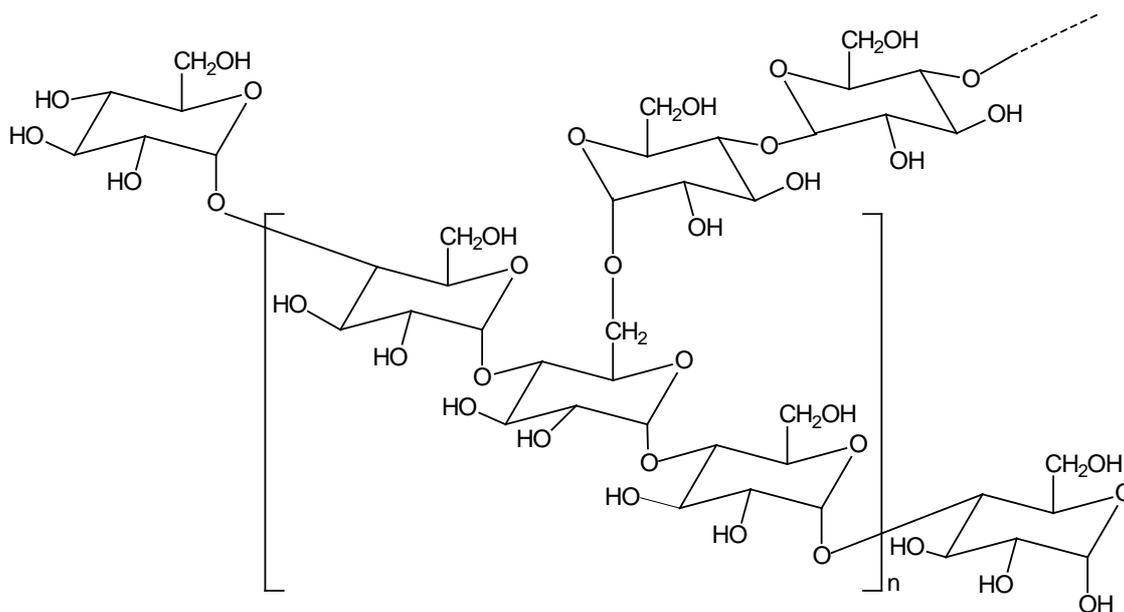


Figura 4.2 - Estrutura química para o amido nativo.

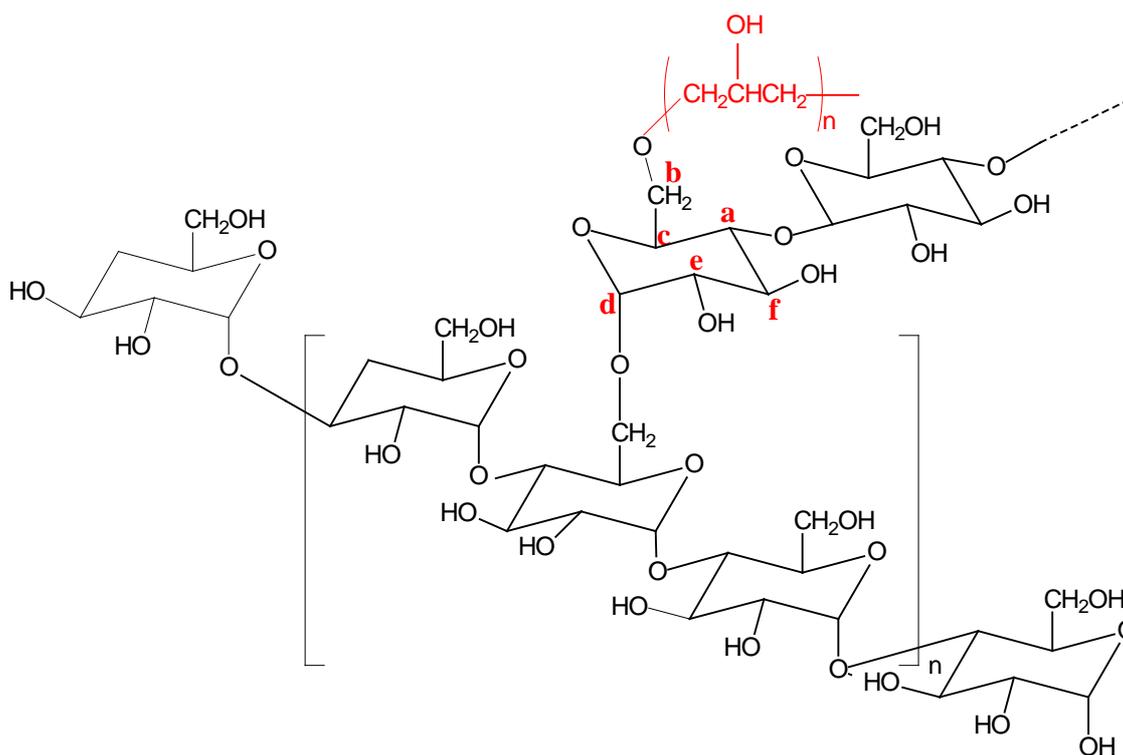


Figura 4.3 - Estrutura química para o amido eterificado discriminando os hidrogênios.

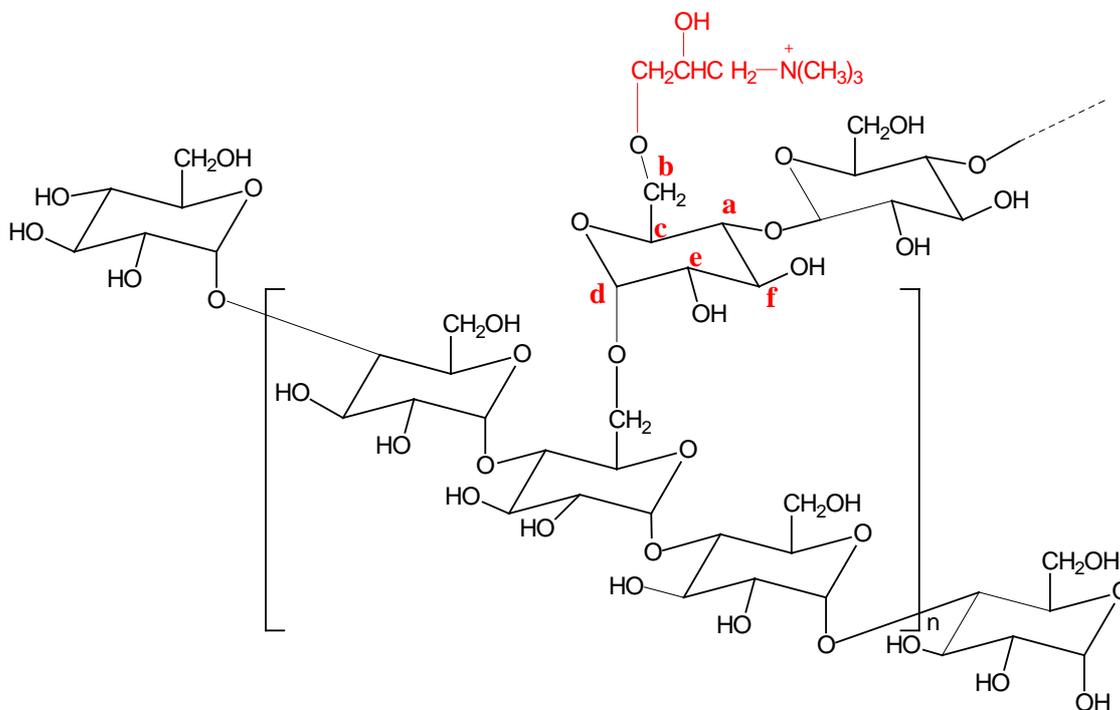


Figura 4.4 - Estrutura química para o amido catiônico discriminando os hidrogênios.

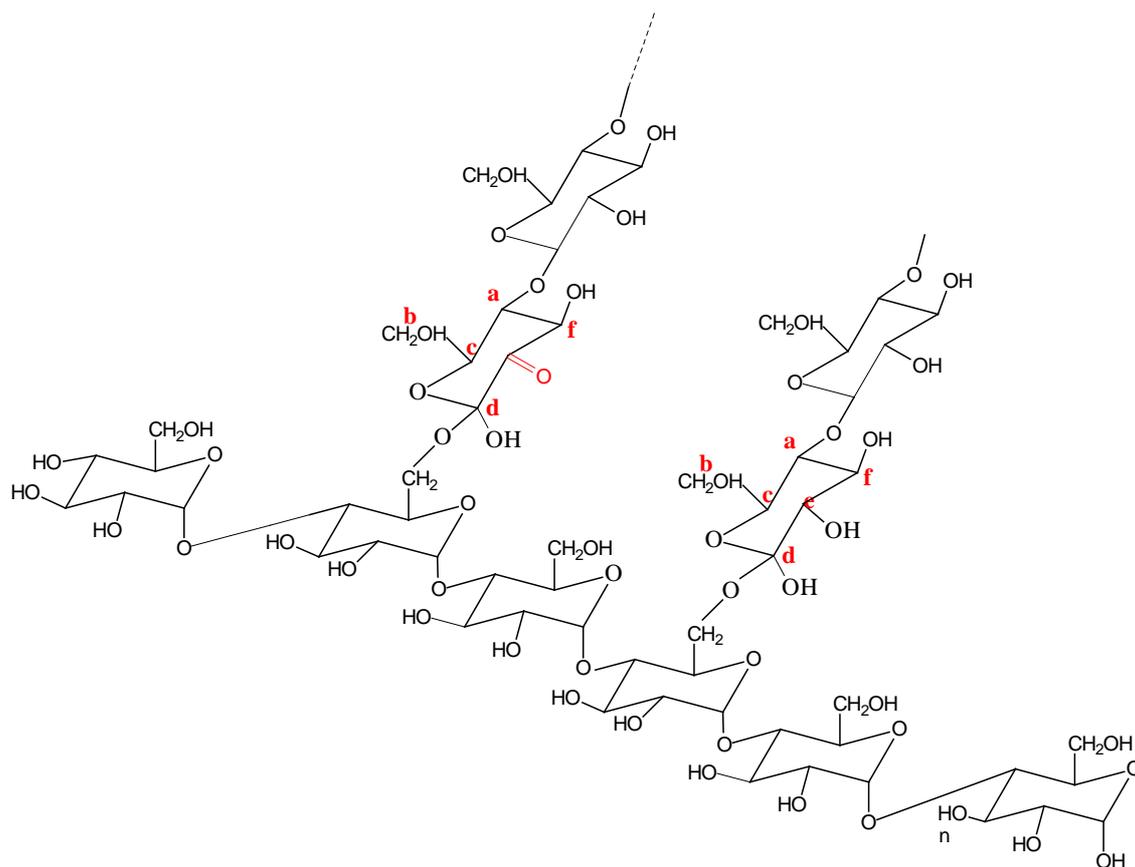


Figura 4.5 - Estrutura química para o amido oxidado discriminando os hidrogênios.

Tabela 4.1- Deslocamento químico para os hidrogênios.

	He	Ha	Hf	Hb	Hd	Hc
Amido nativo	5,16	5,11	4,30	3,64	3,35	2,47
Amido eterificado	5,65 e 5,72	5,12	4,18	3,64	3,03	3,03
Amido catiônico	5,66 e 5,72	5,12	4,18	3,64	3,03	3,03
Amido oxidado	5,86	5,02	4,26	-	-	2,44

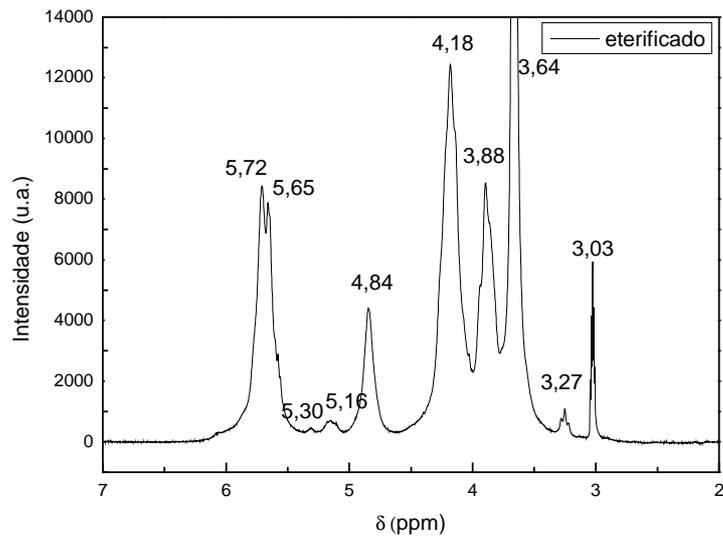


Figura 4.6 - Espectro de RMN do amido de mandioca eterificado.

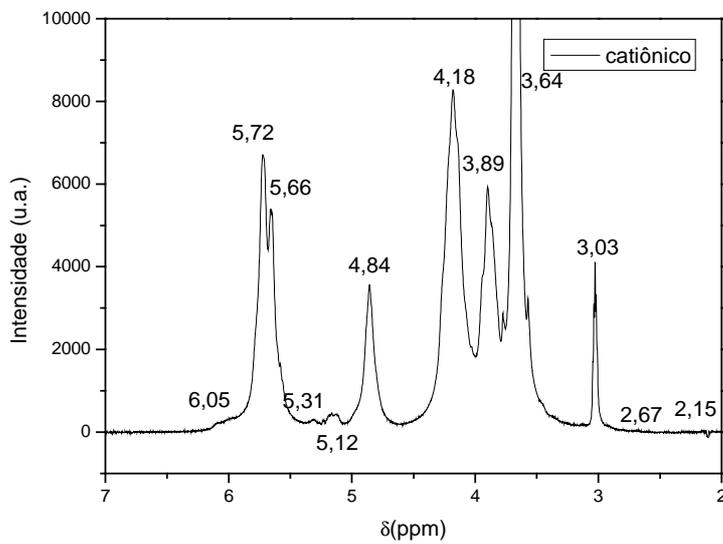


Figura 4.7 - Espectro de RMN do amido de mandioca catiônico.

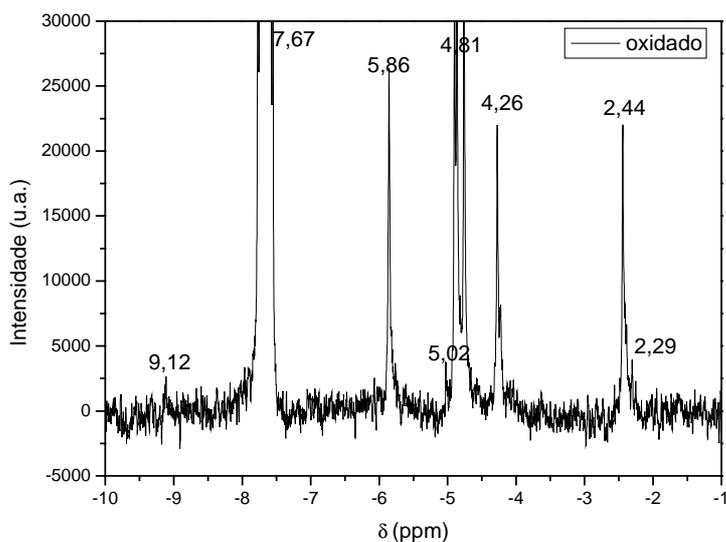


Figura 4.8 - Espectro de RMN do amido de mandioca oxidado.

#### **4.2 Cromatografia de permeação de gel (GPC)**

Para obter os valores das massas moleculares das amostras, as mesmas foram submetidas às análises por GPC. A curva de calibração (Figura 9) foi obtida utilizando-se como padrões Pullulan, um tipo de polissacarídeo microbiológico, com pesos moleculares variando de 180 a 1.600.000 Mw, conforme pode ser observado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Padrão.

PULLULAN - Mw	Tr (IR/35°C)	Tr ( UV – 254 nm)
1.600.000	22,84	Não absorve
380.000	24,58	
212.000	25,45	
100.000	26,72	
48.000	28,01	
23.700	29,39	
12.200	30,51	
5.800	31,90	
738	35,48	
180	37,18	

**PULLULAN 1** = 1.600.000/100.000/12.200/180

**PULLULAN 2**= 380.000/48.000/5.800

**PULLULAN 3**= 212.000/23.700/738 **Conc.padrões** = 0,0030g cd / 2 mL eluente

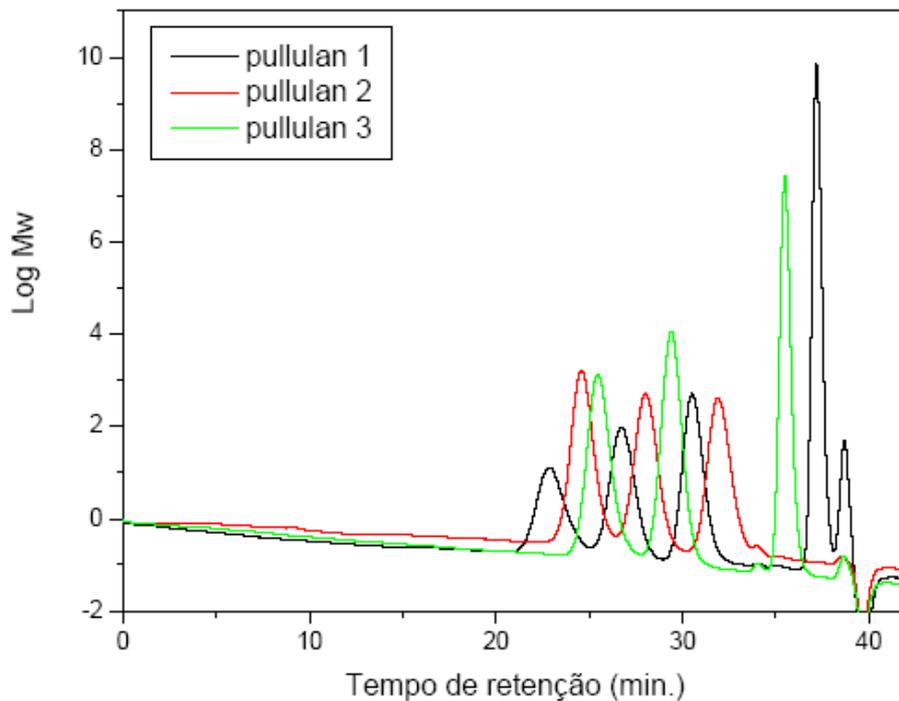


Figura 4.9 – Curva de Calibração.

Os valores das massas moleculares obtidas das análises de GPC nos permitem verificar que as modificações conferidas ao amido alteraram pouco sua distribuição de massa molar, sendo obtido valores de massa molecular média (Mw) na ordem de  $10^6$  Daltons. Estes valores estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultados obtidos por GPC

Amostra de amido	Mw (Daltons)	Mn	Mw/Mn
Nativo	1,43 x10 <sup>6</sup>	226	6,32
Eterificado	0,47 x10 <sup>6</sup>	38	12,33
Oxidado	1,37 x10 <sup>6</sup>	163	8,37

Analisando os resultados desta tabela observa-se que o amido oxidado apresentou um pequeno aumento na massa molar média em relação ao amido nativo, o que pode ser devido à inserção de grupos carbonila. O valor de Mw para o amido eterificado apresentou-se bem mais baixo, e a explicação para isso pode ser feita através das curvas de distribuição de massa molecular das amostras analisadas, apresentadas nas Figura 4.9.

Ao observar a curva de distribuição de massa molecular (DPM) para o amido eterificado (Figura 4.10), verificou-se uma distribuição com característica trimodal, o que indica a possibilidade de ocorrência de cisões na molécula durante o processo de modificação química do amido. Este fato pode ser comprovado também pelo aumento da polidispersividade (Mw/Mn), o que significa que ocorreu quebra das cadeias poliméricas devido provavelmente às reações de modificação <sup>55</sup>.

Durante a oxidação ocorre a quebra das ligações  $\alpha$ -D 1,4 e  $\alpha$ -D 1,6, como a ligação  $\alpha$ -D 1,4 é a responsável pela ligação entre os monômeros de glicose, a oxidação causa diminuição de comprimento das cadeias, o que reduz

drasticamente a viscosidade e conseqüentemente sua distribuição de massa molecular<sup>7,55</sup>

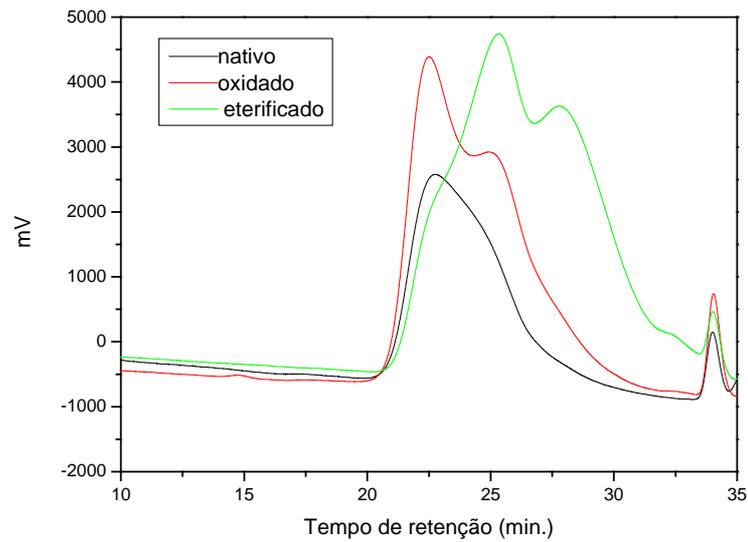


Figura 4.10 - Resultados da GPC dos amidos de mandioca, nativo, oxidado e eterificado.

### 4.3 Medidas de condutividade iônica dos SPEs

Para que um eletrólito sólido polimérico seja utilizado em dispositivos eletrocrômicos é necessário que este possua um bom valor de condutividade iônica, ou seja, acima de  $10^{-5}$  S/cm, a temperatura ambiente, seja transparente na região do visível e tenha boa aderência aos eletrodos<sup>55</sup>.

O polímero mais utilizado em pesquisa sobre eletrólitos sólidos é o poli(óxido de etileno) (PEO), no entanto, o mesmo à temperatura ambiente, possui uma condutividade em torno de  $10^{-7}$  S/cm<sup>-1</sup><sup>55,57</sup>. Com o intuito de melhorar as condutividades destes polímeros várias modificações físicas e químicas são realizadas. Uma das modificações físicas que pode ser utilizada, sendo esta bastante simples e barata, é a adição de um plastificante, geralmente uma substância de baixa massa molecular e viscosidade<sup>55,57-59</sup>.

Ao introduzir esta substância, observa-se uma diminuição da cristalinidade e da temperatura de transição vítrea do polímero, favorecendo desta forma a solvatação e migração do sal. Outro aspecto muito importante que merece ser mencionado é o fato de que geralmente os plastificantes possuem valores relativamente altos de constante dielétrica, fazendo com que os mesmos auxiliem na solvatação dos íons, aumentando assim a condutividade iônica<sup>15,55</sup>.

A escolha de um bom plastificante é de suma importância para que tenha a formação de um bom filme e para que este apresente um ótimo valor de condutividade.

Um dos plastificantes mais utilizados para a obtenção do amido termoplástico é o glicerol, uma vez que este possui grupamentos OH em sua estrutura, os quais formam ligações de hidrogênio com a amilopectina, favorecendo o distanciamento entre as suas cadeias, promovendo assim um abaixamento na temperatura de transição vítrea, tornando assim o material mais maleável<sup>15,60,61</sup>.

Como já foi comentado anteriormente, um plastificante com alta constante dielétrica e baixa viscosidade é de certa forma um bom pré-requisito para que esta substância seja utilizada. Entretanto, somente estes dois fatores não são suficientes para garantir que esta substância propiciará ótimos resultados, tanto com relação à interação com o polímero, quanto a um aumento na condutividade. Portanto, pode-se notar que a escolha de um bom plastificante, para o polímero, depende de algumas variáveis para que este possa ser utilizado com sucesso. Desta forma, neste trabalho, foi estudado o efeito de dois plastificantes: glicerol e etileno glicol, no comportamento da condutividade iônica dos amidos.

Os filmes a base de amido de mandioca (estudados neste projeto) que foram preparados com glicerol mostraram-se mais maleáveis, visualmente mais transparentes e aderentes à superfície de vidro quando comparados com as amostras obtidas com etileno glicol. Também estas amostras apresentaram bons resultados de condutividade.

#### **4.3.1 ESPs a base de amido de mandioca eterificado.**

Na Figura 4.11 pode se observar que o aumento da quantidade de sal, presente no filme de amido eterificado com uma quantidade de glicerol igual a 30% não se observa padrão de comportamento definido como em outros sistemas estudados em nosso grupo de pesquisa (2,15). Os valores de condutividade aumentam e diminuem com o aumento da quantidade de sal de lítio em temperatura ambiente, oscilando uma ordem de grandeza ( $10^{-7}$  a  $10^{-6}$  S/cm, contudo todas as amostras apresentaram um aumento de condutividade com a temperatura (Figura 4.12) de duas ordens de grandeza entre temperatura ambiente e 80°C. É interessante notar também que os ajustes lineares (Arrhenius) destes dados de condutividade iônica em função da temperatura não parecem ser sempre adequados. As amostras com 15 e 20[O]/[Li] demonstram mais um comportamento que poderia ser ajustado com os modelos VTF, onde são levados em conta os movimentos das cadeias poliméricas no auxílio de transporte iônico. Isso já foi observado nos trabalhos anteriores de HEC e amidos plastificados com glicerol <sup>2,15</sup>, mas somente para baixas quantidades de sal. Isso também sugere que o mecanismo de condução iônica nestes sistemas é um mecanismo misto dos saltos entre os sítios de complexação e movimentos de cadeias, sendo que dependendo da amostra um destes dois mecanismos se sobrepõe ao outro.

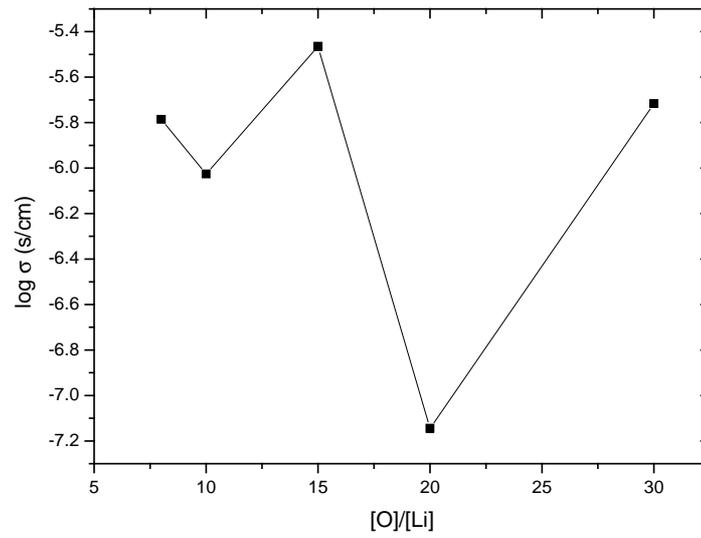


Figura 4.11 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de glicerol em função da concentração ( $[\text{O}]/[\text{Li}]$ ) de  $\text{LiClO}_4$ .

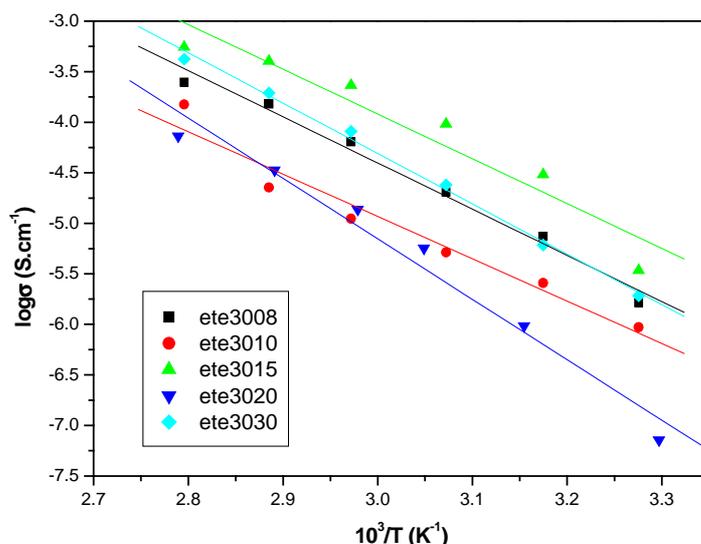


Figura 4.12 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de glicerol e contendo diferentes concentrações de LiClO<sub>4</sub>.

A Figura 4.13 apresenta resultados das amostras de SPEs a base de amido eterificado, plastificado com 25% de glicerol e contendo 10 e 12[O]/[Li]. Observa-se um pequeno aumento no valor de condutividade iônica medida em temperatura ambiente entre a amostra com 25% de glicerol e 12[O]/[Li] que apresentou valor de  $2,23 \cdot 10^{-5}$  S/cm e a amostra com 30% de glicerol e 15[O]/[Li] que apresentou valor de  $3,45 \cdot 10^{-6}$  S/cm.

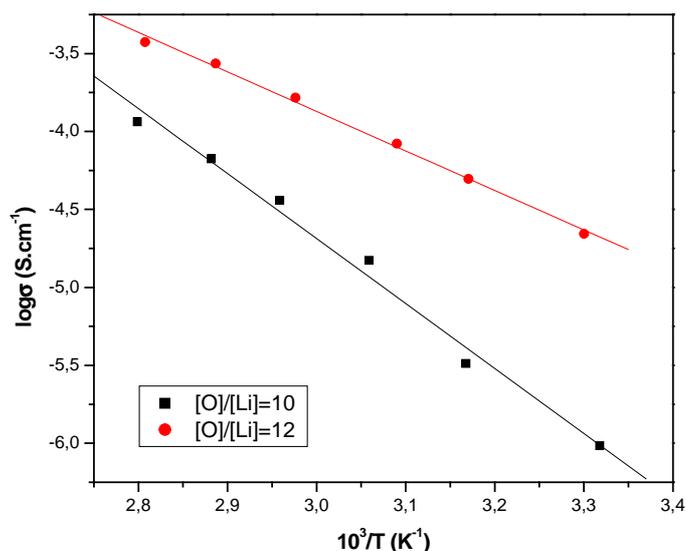


Figura 4.13 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca eterificado, plastificado com 25% de glicerol e contendo [O]/[Li]=10 e 12 de LiClO<sub>4</sub>.

Para amostras que possuíam etileno glicol na concentração de 50% pode-se notar um aumento nos valores de condutividade iônica, no entanto foi difícil trabalhar com esses filmes, uma vez que eles adquiriam uma forma parecida com gel quando eram retirados do dessecador.

Pode-se observar nas Figuras 4.14, que aumentando-se a quantidade de plastificante presente no filme de amido eterificado, tanto glicerol quanto etileno glicol 50% (com uma quantidade de sal de lítio igual a 30[O]/[Li]), ocorre aumento da condutividade iônica. Desta forma, pode-se constatar que ao aumentar a concentração de plastificante no filme ocorreu um aumento na mobilidade do íon lítio, ou seja, o plastificante (por exemplo o glicerol) além de promover o afastamento das cadeias de amilopectina, também está ajudando

na solvatação dos íons, já que possui oxigênios em suas moléculas e um alto valor de constante dielétrica <sup>55</sup>.

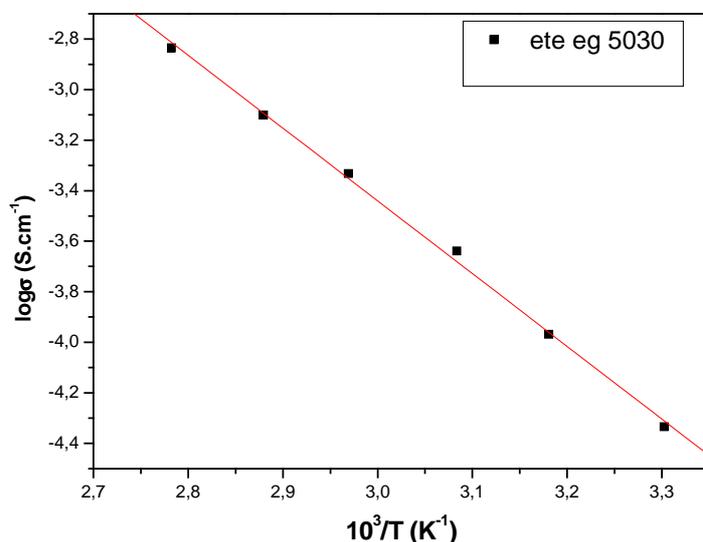


Figura 4.14 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca eterificado, plastificado com 50% de etileno glicol e contendo [O]/[Li]=30 de LiClO<sub>4</sub>.

Como comentado anteriormente, os gráficos da Figura 4.12 permitem também avaliar a forma como as espécies móveis (íons) migram na matriz polimérica. Assim, observa-se, em algumas amostras, que a condutividade em função da temperatura varia linearmente com o aumento da temperatura, mas para amostra com baixa concentração de sal, não se observa mais essa linearidade ([O]/[Li]=30). Isto significa que as espécies responsáveis pela condução estão inseridas em uma matriz que ora coopera com o deslocamento dos íons (Modelo VTF característico para amostras entrecruzadas <sup>15,36,50</sup> e em concentrações altas de sal ([O]/[Li]=8) estes movimentos parecem não ter

grandes influências no transporte iônico (Modelo Arrhenius); caso das amostras plastificadas .

O modelo Arrhenius é representado pela equação 4.2 <sup>62-64, 66</sup>.

$$\text{Log } \sigma = \text{log } A + (-E_a/2,303RT) \text{ (Equação 4.2)}$$

Onde:

**A** é uma constante independente da temperatura;

**E<sub>a</sub>** é a energia de ativação e

**R** a constante dos gases.

Enquanto o modelo VTF (Vogel-Tamman-Fulcher) é descrito pela equação 4.3:

$$\sigma(T) = \frac{A}{T^{1/2}} \exp\left[-\frac{\Delta E}{(T - T_0)}\right] \text{ (Equação 4.3)}$$

Onde A – é fator pré-exponencial referente ao número de transporte iônico a dada temperatura T;  $\Delta E$ - pseudo energia de ativação e  $T_0$  é um valor característico do condutor iônico, ou seja,  $T_0 = T_g - 50K$ , onde  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea, determinada pela técnica de DSC, por exemplo Figura 4.9. Construindo-se o gráfico de  **$\ln(\sigma \times T^{0,5})$  versus  $1/(T - T_0)$**

determinam-se os parâmetros  $A$  e  $\Delta E$  a partir dos coeficientes linear e angular da reta obtida<sup>36,50</sup>. Na Figura 4.15 está exemplificado o ajuste VTF para o eletrólito com concentração de sal de  $[O]/[Li]=30$ .

No entanto, pode-se concluir que a concentração ideal de plastificante é de 30% e os melhores valores de condutividade iônica são apresentados em filmes com 30% de glicerol e 15 $[O]/[Li]$ .

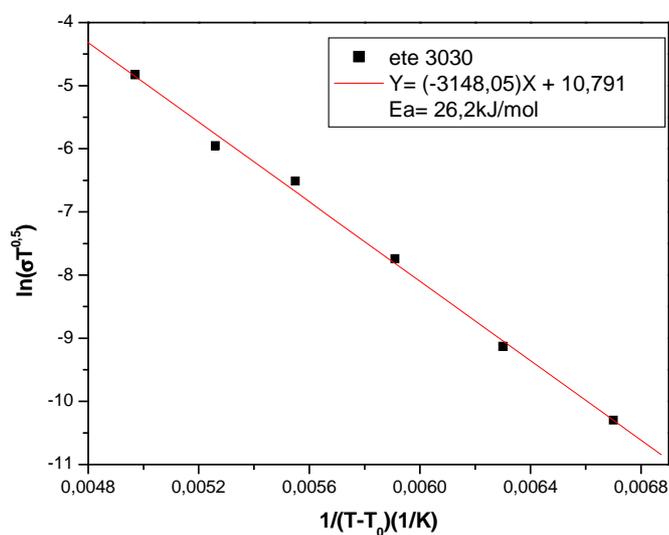


Figura 4.15 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de glicerol e contendo  $[O]/[Li]=30$  de  $LiClO_4$ .

### 4.3.2 ESPs a base de amido de mandioca catiônico.

Na Figura 4.16 pode se observar que o aumento da quantidade de sal, presente no filme de amido catiônico com uma quantidade de plastificante (glicerol) fixada em 30%, ocorre uma pequena oscilação nos valores de condutividade iônica a temperatura ambiente.

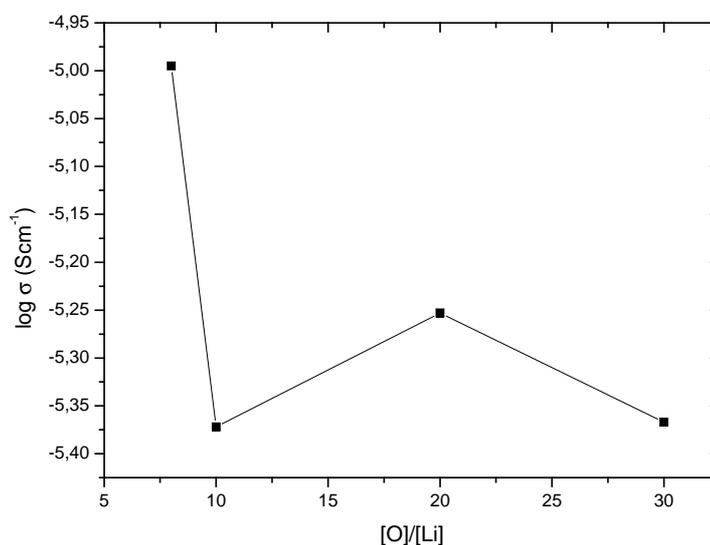


Figura 4.16 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca catiônico, plastificado com 30% de glicerol e com diferentes concentrações de LiClO<sub>4</sub>.

Estas amostras também apresentaram um aumento de condutividade em função do aumento da temperatura, sendo este aumento linear como pode ser observado na Figura 4.17, i.e. modelo de condutividade Arrhenius.

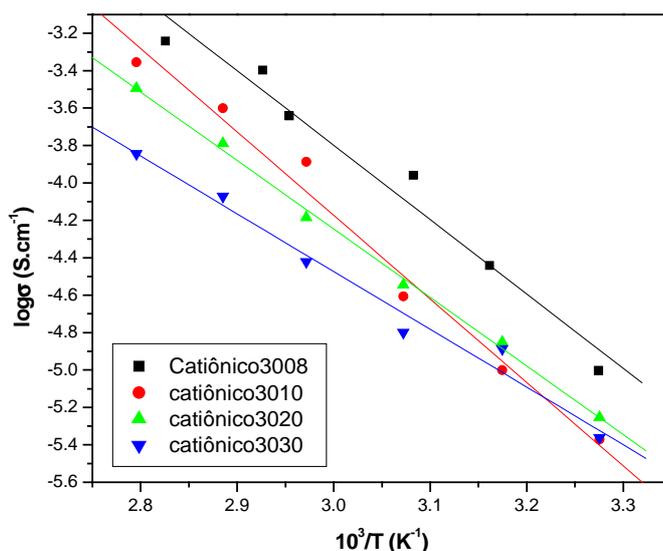


Figura 4.17 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca catiônico, plastificado com 30% de glicerol e contendo diferentes concentrações de LiClO<sub>4</sub>.

Em filmes contendo 30% de etileno glicol em diferentes quantidades de sal de lítio, pode-se observar (Figura 4.18) que os valores de condutividade iônica para amostras com 10[O]/[Li], 15[O]/[Li] e 20[O]/[Li] apresentaram-se bastante parecidos, não somente a temperatura ambiente mas também em todo o intervalo de temperatura entre ambiente e 80°C. Este comportamento é novo quando comparado com outras amostras de SPEs a base de polímeros naturais estudadas no nosso laboratório<sup>2,15,50,55,65</sup>. Este comportamento sugere também que além de provável influência de movimento de cadeias poliméricas no transporte iônico (modelo VTF) não há influência da quantidade de sal de lítio (concentrações [O]/[Li] entre 10 e 20) nos valores de condutividade iônica destes sistemas como um todo.

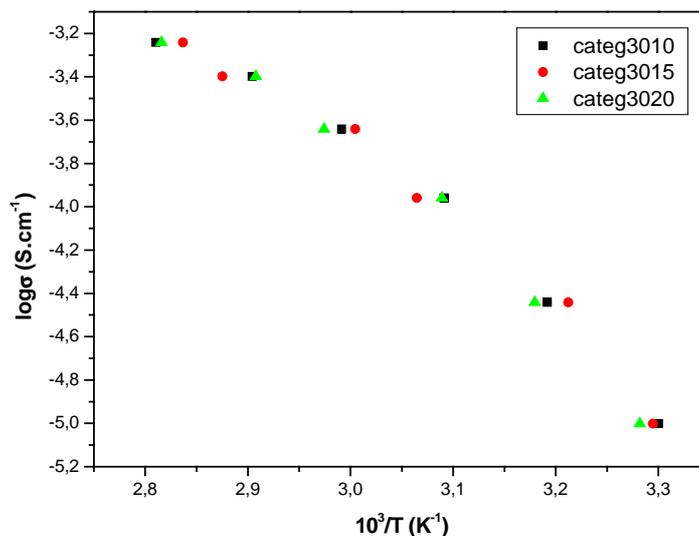


Figura 4.18 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca catiônico, plastificado com 30% de etileno glicol e contendo diferentes concentrações de LiClO<sub>4</sub>.

Para amostras que possuíam etileno glicol na concentração de 50% (Figura 4.19) pode-se notar semelhantes valores de condutividade iônica, no entanto foi igualmente difícil trabalhar com esses filmes, uma vez que eles adquiriam uma forma parecida com gel quando eram retirados do dessecador, como já foi comentado anteriormente.

Sendo assim, pode-se concluir que os melhores valores de condutividade iônica encontram-se em filmes plastificados com 30% de etileno glicol e 08 [O]/[Li].

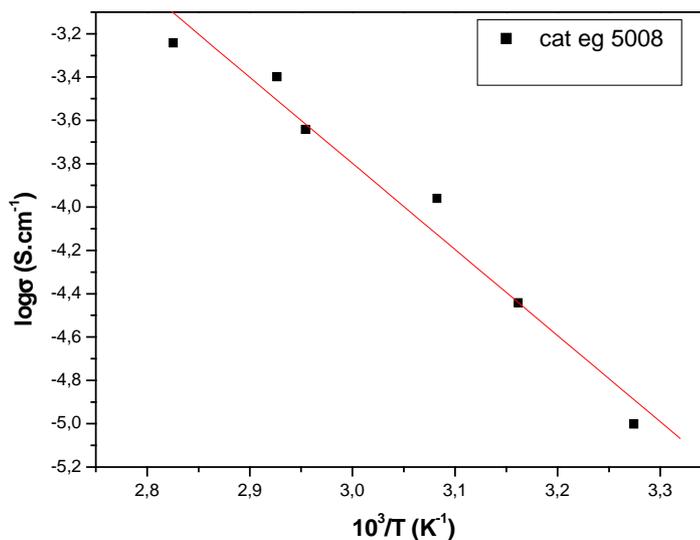


Figura 4.19 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca catiônico, plastificado com 50% de etileno glicol e contendo [O]/[Li]=8 de LiClO<sub>4</sub>.

#### 4.3.3 ESPs a base de amido de mandioca oxidado.

Pode se observar na Figura 4.20 que a amostra com maior concentração de sal de lítio (8[O]/[Li]) e concentração de glicerol = 30% apresenta maiores valores de condutividade iônica em todo o intervalo de temperatura entre ambiente e 80°C quando comparada com as amostras com menores concentrações de sal. Os menores valores de condutividade foram observados em filmes com concentração do sal de 30[O]/[Li] e nos filmes com concentração de sal intermediária, os valores de condutividade ficaram oscilando dentro de um erro experimental.

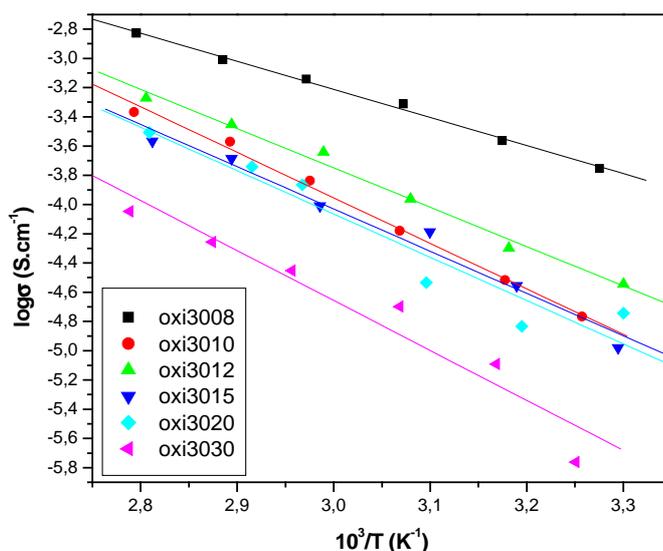


Figura 4.20 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca oxidado, plastificado com 30% de glicerol e contendo diferentes concentrações de LiClO<sub>4</sub>.

Os filmes contendo etileno glicol como plastificante apresentam melhores valores de condutividade iônica, quando comparados com filmes plastificados com glicerol nas mesmas concentrações de plastificante e sal de lítio. Também o mecanismo de condutividade de alguns destes filmes pode ser ajustado com modelo VTF, como mostrado na Figura 4.21, para filme plastificado com 30% de etileno glicol e contendo [O]/[Li]=20 de LiClO<sub>4</sub>.

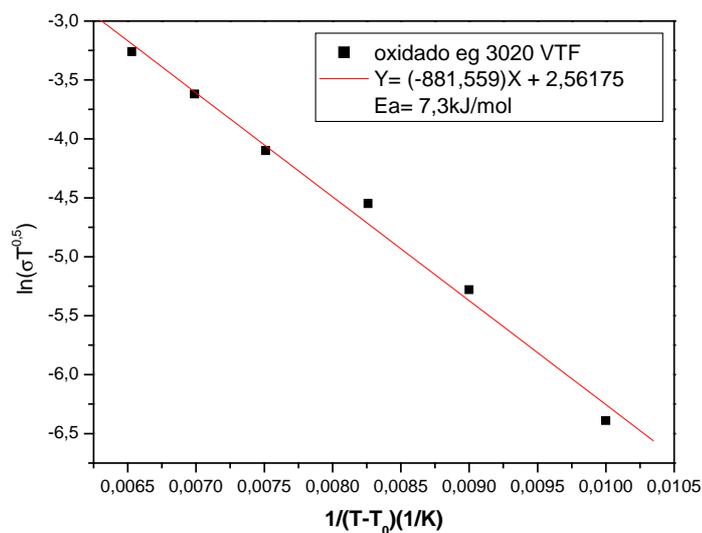


Figura 4.21 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca oxidado com ajuste VTF, plastificado com 30% de etileno glicol e contendo  $[O]/[Li]=20$  de  $LiClO_4$ .

No entanto, quando um filme contém uma concentração de etileno glicol maior (50%) (Figura 4.22) ocorre uma diminuição da condutividade iônica quando comparado a filmes contendo 30% de etileno glicol.

Pode-se concluir que filmes contendo 30% de plastificante e sal na concentração de  $8[O]/[Li]$  apresentam melhores resultados de condutividade iônica.

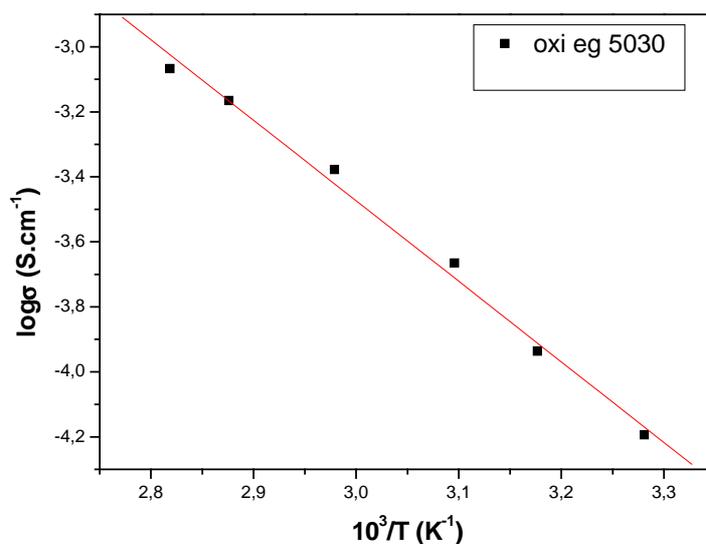


Figura 4.22 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca oxidado, plastificado com 50% de etileno glicol e contendo [O]/[Li]=30 de LiClO<sub>4</sub>.

#### **4.3.4 Comparação das condutividades iônicas dos ESPs a base de amido de mandioca catiônico, eterificado e oxidado.**

Trabalhos anteriores de amido de milho rico em amilopectina plastificados com etileno glicol <sup>2</sup> mostraram que ocorreu plastificação do amido, pelo desaparecimento dos picos característicos da amilopectina pura, no entanto, para elevadas quantidades de sal, ocorreu o aparecimento de picos estreitos, característicos do sal de lítio adicionado. Desta forma a introdução do etileno glicol diminui a cristalinidade das amostras através da quebra de ligações de hidrogênio intermoleculares, mas nos casos de amido de milho rico

em amilopectina o sal de lítio adicionado, em alguns casos não foi totalmente dissolvido nos filmes <sup>2</sup>.

Comparando os trabalhos previamente desenvolvidos por Dragunski<sup>15</sup> com o amido de milho rico em amilopectina, os amidos de mandioca catiônico, eterificado e oxidado, plastificados com glicerol, com uma razão de [O]/[Li]=10 apresentaram condutividades iônicas respectivamente de  $4,33 \cdot 10^{-6}$  S/cm,  $9,60 \cdot 10^{-7}$  S/cm e  $1,70 \cdot 10^{-5}$  S/cm, enquanto que o amido de milho rico em amilopectina apresentou condutividade iônica de  $3,27 \cdot 10^{-5}$  S/cm nas mesmas condições empregadas<sup>15</sup>. Para amido de milho rico em amilopectina plastificada com etileno glicol, Dragunski <sup>15</sup> obteve o valor de condutividade iônica de  $1,44 \cdot 10^{-4}$  S/cm enquanto que os amidos catiônico, eterificado e oxidado apresentaram os seguintes valores de condutividade iônica :  $9,96 \cdot 10^{-5}$  S/cm ,  $3,89 \cdot 10^{-4}$  S/cm e  $9,57 \cdot 10^{-5}$  S/cm.

Os resultados obtidos por Guimarães<sup>2</sup> corroboram com os dados obtidos por Dragunski <sup>15</sup>, onde pôde observar que os resultados de caracterização dos filmes de amilopectina contendo quantidades variadas de etileno glicol e 10[O]/[Li], mostraram que o filme contendo 30% de EG e razão 10[O]/[Li] apresentou maior valor de condutividade iônica, menor temperatura de transição vítrea e baixa energia de ativação, além de mostrar-se, maleável e aderente às superfícies de vidro ou aço. Entretanto, este filme também apresentou características indesejáveis como relativa uniformidade morfológica (MEV) e uma dissolução incompleta do perclorato de lítio. Assim, foi constatado que a quantidade de sal é bastante elevada para este tipo de amostra o que sugeriu o estudo de influência da concentração de sal de lítio sobre as propriedades físico-químicas da amilopectina plastificada com etileno glicol <sup>2,15</sup>.

Comparando-se filmes a base de amido de mandioca eterificado, catiônico e oxidado com 30% de glicerol como plastificante e 8[O]/[Li], à temperatura de 30°C (Figura 4.23), nota-se que o filme de amido de mandioca oxidado apresenta melhor resultado de condutividade iônica ( $1,77 \cdot 10^{-4}$  S/cm) e o filme de amido de mandioca eterificado apresenta o pior valor ( $1,63 \cdot 10^{-6}$  S/cm) enquanto que o filme de amido de mandioca catiônico apresenta o valor de  $1,01 \cdot 10^{-5}$  S/cm.

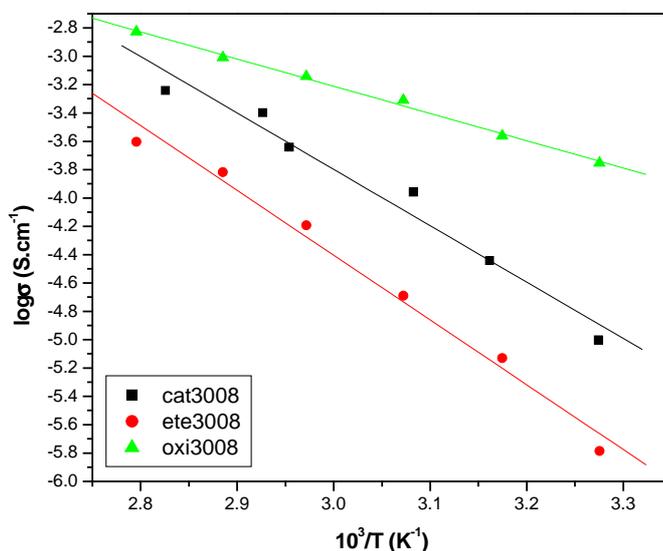


Figura 4.23 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca oxidado, catiônico e eterificado plastificados com 30% de glicerol e contendo [O]/[Li]=8 de LiClO<sub>4</sub>.

Em filmes de amidos de mandioca catiônico, eterificado e oxidado plastificados com 30% glicerol e 10[O]/[Li], à temperatura de 30°C (Figura 4.23), nota-se que o amido de mandioca oxidado apresenta o melhor valor de

condutividade iônica ( $1,70 \cdot 10^{-5}$  S/cm) enquanto que o amido de mandioca eterificado apresenta um menor valor de condutividade iônica ( $9,60 \cdot 10^{-7}$  S/cm) e o amido de mandioca catiônico apresenta o valor de  $4,33 \cdot 10^{-6}$  S/cm.

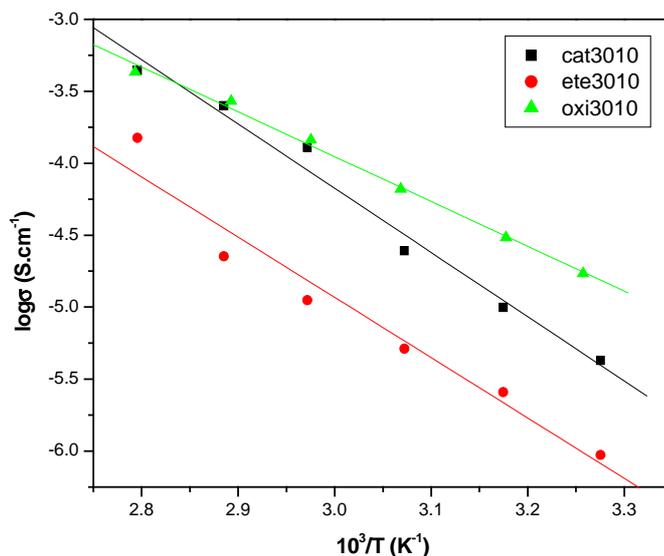


Figura 4.24 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca oxidado, catiônico e eterificado plastificados com 30% de glicerol e contendo  $[O]/[Li]=10$  de  $LiClO_4$ .

Para filmes de amidos de mandioca catiônico e eterificado plastificados com 30% etileno glicol e contendo  $10[O]/[Li]$ , à temperatura de  $30^\circ C$  (Figura 4.25), obteve-se o valor de condutividade iônica de  $9,96 \cdot 10^{-5}$  S/cm para o amido de mandioca catiônico e  $1,48 \cdot 10^{-4}$  S/cm para o amido de mandioca eterificado.

Pode-se então concluir que filmes de amido de mandioca modificados plastificados tanto com etileno glicol como glicerol apresentaram bons

resultados de condutividade iônica e podem ser usados como eletrólitos sólidos poliméricos em janelas electrocrômicas.

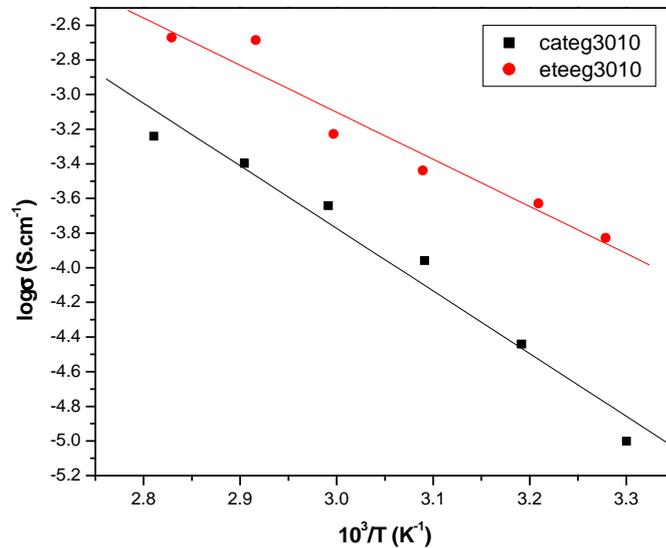


Figura 4.25 - Resultados de condutividade iônica dos filmes de amido de mandioca catiônico e eterificado plastificados com 30% de etileno glicol e contendo [O]/[Li]=10 de LiClO<sub>4</sub>.

#### **4.4 Resultados de energia de ativação.**

Como citado anteriormente pode-se observar que um aumento da concentração de sal não aumenta necessariamente a condutividade. Isso pode ser verificado para a concentração de 8 [O]/[Li] nas amostras de amido eterificado, onde há uma pequena diminuição da condutividade. Isto ocorre provavelmente devido à redução da mobilidade da cadeia do amido e um aumento na viscosidade do ambiente iônico causado pelos possíveis complexos iônicos formados.

As figuras de condutividade iônica versus inverso da temperatura apresentadas para as amostras plastificadas com 30% de glicerol e contendo diferentes concentrações de sal de lítio mostram uma boa concordância dos dados experimentais com a equação de Arrhenius.

Obtendo-se o coeficiente angular das retas representadas nestas figuras, e sabendo-se o valor de  $R$  ( $8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), pode-se determinar a energia de ativação para cada amostra, as quais são mostradas na Figura 4.26. Estes valores são semelhantes ao publicado por Carvalho et al <sup>62</sup>, quando utilizado a equação de Arrhenius.

Ao comparar os valores obtidos da Figura 4.24 com os apresentados na Figura 4.26, observa-se que para os melhores valores de condutividade, a energia de ativação apresenta uma queda, ou seja, é necessário menos energia para a movimentação dos íons, desta forma há uma maior facilidade do deslocamento iônico.

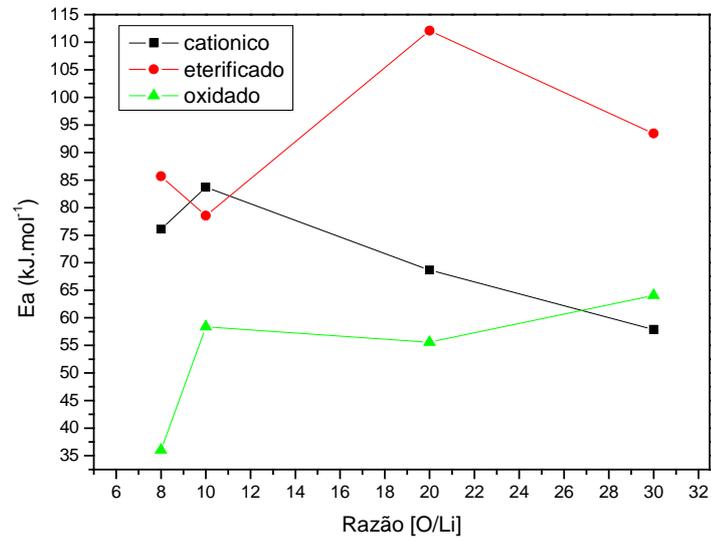


Figura 4.26 - Log da condutividade em função da razão  $[\text{O}]/[\text{Li}]$ , para as amostras de amido com 30% de glicerol, a temperatura de  $30^\circ\text{C}$ .

## 4.5 Análises térmicas

### 4.5.1 DSC

A DSC permite determinar as temperaturas onde ocorrem as transformações de fases das substâncias observadas através da perda e ganho de calor. A análise de DSC pode ser feita em diferentes atmosferas (inerte, oxidante ou redutora). Esta análise mede o fluxo de calor em função da varredura da temperatura <sup>56</sup>.

Os valores das T<sub>g</sub> das amostras de amido eterificado (Figura 4.27) variam entre -95°C e -65°C para amostra plastificada com glicerol, -92°C e -57°C para amostra plastificada com etileno glicol (Figura 4.28). Para o amido oxidado, os valores de T<sub>g</sub> variam entre -94°C e -24°C para amostra plastificada com glicerol (Figura 4.29) e -93°C e -13°C para amostra plastificada com etileno glicol (Figura 4.30). Todas estas amostras contem plastificantes e sal de lítio e como nos trabalhos semelhantes <sup>2,15</sup> apresentam o surgimento de duas mudanças de linha de base que podem ser referentes a dois valores de T<sub>g</sub>. A primeira mudança ocorre em baixa temperatura e pode ser atribuída ao glicerol e a segunda em temperaturas mais elevadas referente ao amido plastificado.

Esta primeira mudança da linha de base é um pouco controvertida, pois alguns autores a atribuem à relaxação β, o que significa a movimentação dos pequenos fragmentos ou cadeias laterais. A segunda mudança na linha de base é atribuída à transição α, identificada com T<sub>g</sub> relativa à movimentação das cadeias do polímero, esta transição é a que influencia os valores de condutividade iônica, por isso é tida como a mais importante <sup>55</sup>.

As análises de DSC realizadas para os ESPs a base de amido de mandioca nativo e modificados apresentaram comportamento semelhante. Pode-se notar que para amostras de amidos modificados plastificadas com glicerol em diferentes quantidades houve um abaixamento nos valores de T<sub>g</sub>.

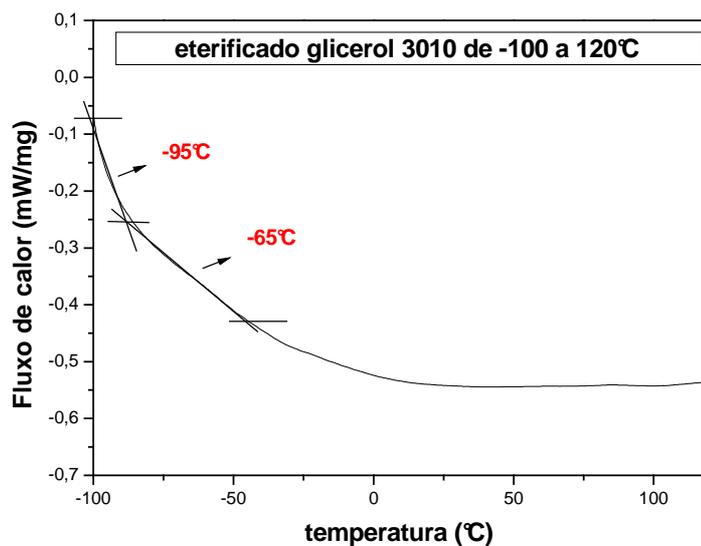


Figura 4.27 - Análise calorimétrica de filme de ESP a base de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de glicerol e contendo 10[O]/[Li] de LiClO<sub>4</sub>.

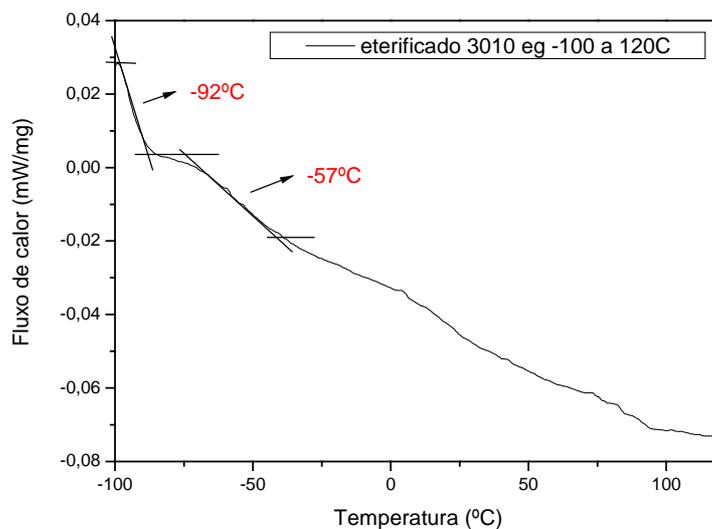


Figura 4.28 - Análise calorimétrica de filme de ESP a base de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de etileno glicol e contendo 10[O]/[Li] de LiClO<sub>4</sub>.

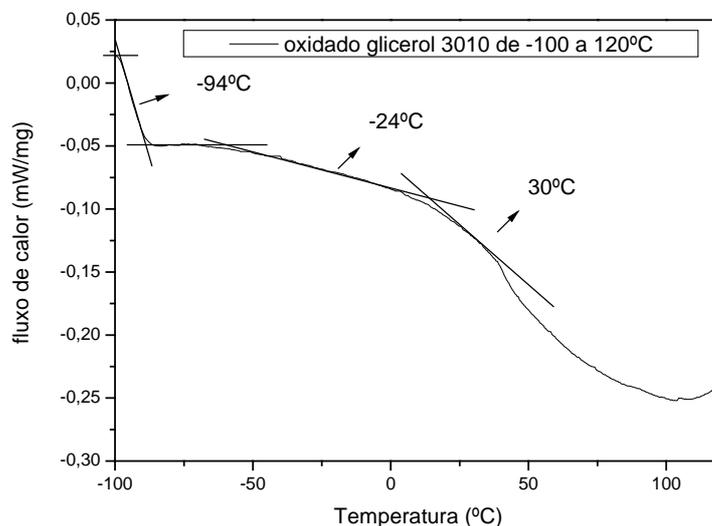


Figura 4.39 - Análise calorimétrica de filme de ESP a base de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de glicerol e contendo 10[O]/[Li] de LiClO<sub>4</sub>.

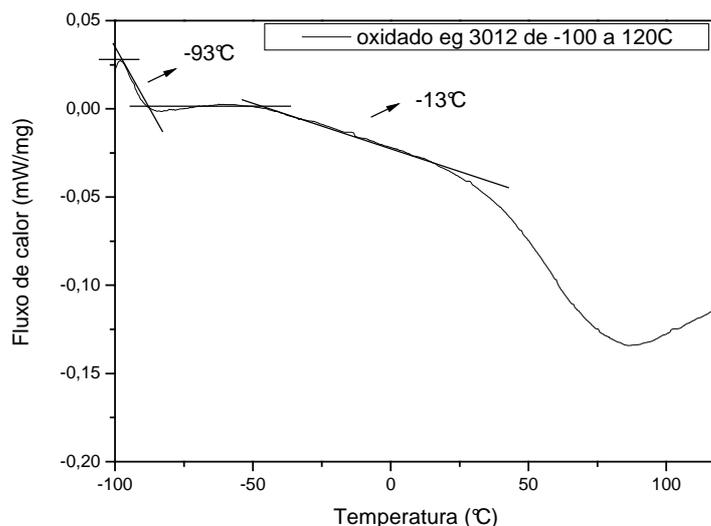


Figura 4.30 - Análises calorimétrica de filme de ESP a base de amido de mandioca oxidado, plastificado com 30% de etileno glicol e contendo 12[O]/[Li] de  $\text{LiClO}_4$ .

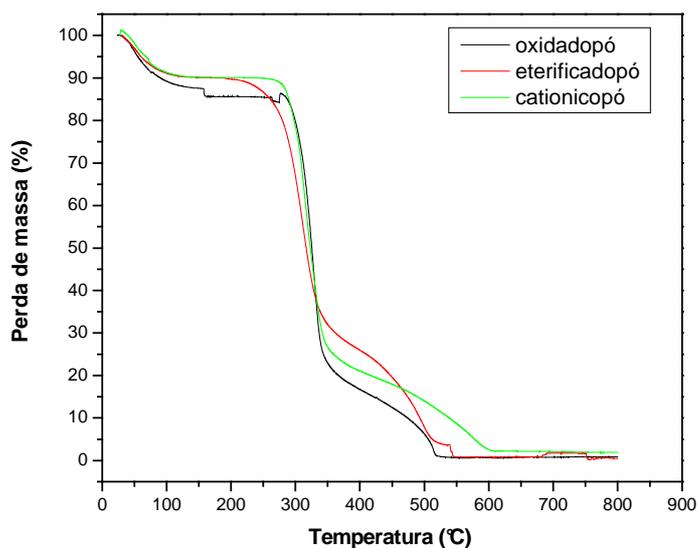
## 4.5.2 TGA

### 4.5.2.1 Resultados da amostras dos amidos em forma de pós

As propriedades higroscópicas das amostras podem ser verificadas através de termogravimetria (TGA). Nota-se na Figura 4.26, que as amostras de amido possuem uma quantidade de água retida em seus grânulos de aproximadamente 10%, que é eliminada devido ao aquecimento entre 25°C até 120°C e visualizado através da perda de massa neste intervalo de temperatura.

Enquanto o amido eterificado puro começa a se degradar à 250°C, o amido catiônico puro a 285°C e o amido oxidado puro a 281°C (Figura 4.31) chegando ao segundo estágio de degradação de 350°C a 600°C no caso de

amido catiônico. A degradação é completa indicando que os produtos de degradação foram gases CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sup>66</sup>.



**Figura 4.31.** Análises termogravimétrica dos pós dos amidos de mandioca eterificado, catiônico e oxidado.

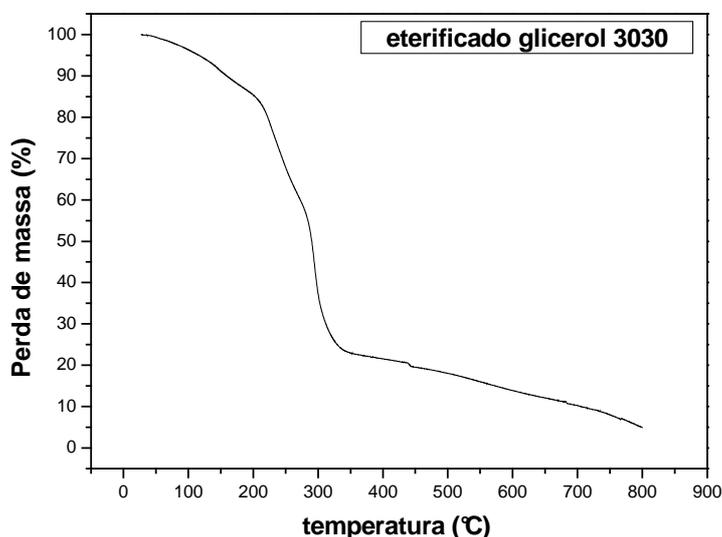
#### **4.5.2.2 Resultados da amostras dos ESPs a base de amido eterificado e plastificado com glicerol**

Após a preparação dos filmes esta quantidade de água absorvida diminui, devido a secagem dos mesmos em estufa a 40°C e armazenamento em dessecadores. No entanto, quando para grandes quantidades de lítio no filme (8[O]/[Li]), a perda de massa é maior do que quando as quantidades de lítio são menores (30[O]/[Li]), isto ocorre devido a uma maior absorção de água do ar pelos filmes com maiores quantidades de lítio. A saída desta água pode ocorrer até aproximadamente 200°C. A partir de 264 a 334 °C há uma brusca perda de massa, em torno de 70% cuja causa é a degradação das amostras. Esta mudança é citada na literatura como reação endotérmica, com possíveis reações de hidrólise e de oxidação, seguida por reações exotérmicas de 340 a 520°C, que corresponde ao estágio final da pirólise. Acima de 360°C a perda de ±24% de massa é referente provavelmente a pirólise do amido. Os teores de cinzas para estas amostras foram de ±6%, devido à formação de carbono e produtos de oxidação de lítio <sup>50</sup>.

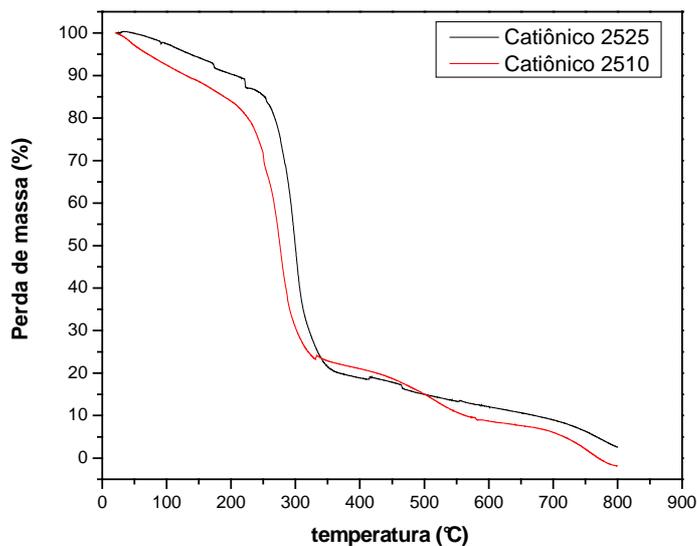
A análise destes gráficos revela que a presença do plastificante e do sal de lítio no filme promove uma diminuição da temperatura de degradação das amostras estudadas. As amostras plastificadas (com glicerol e com etileno glicol) e contendo sal (de 30 a 8[O]/[Li]), se degradam de 210 - 312°C, como pode ser observado na Figura 4.34. Isto sugere a influência de alguns fatores, como por exemplo, a presença de água e de glicerol no sistema, que favorecem os rearranjos intermoleculares e facilitam a degradação do amido. Entretanto, o fator principal pode ser a presença de um íon mineral (Li<sup>+</sup>) que pode agir como um catalisador nas reações de decomposição. Porém apesar

de ocorrer esta diminuição da temperatura de degradação ainda se pode afirmar que os filmes obtidos são bastante estáveis.

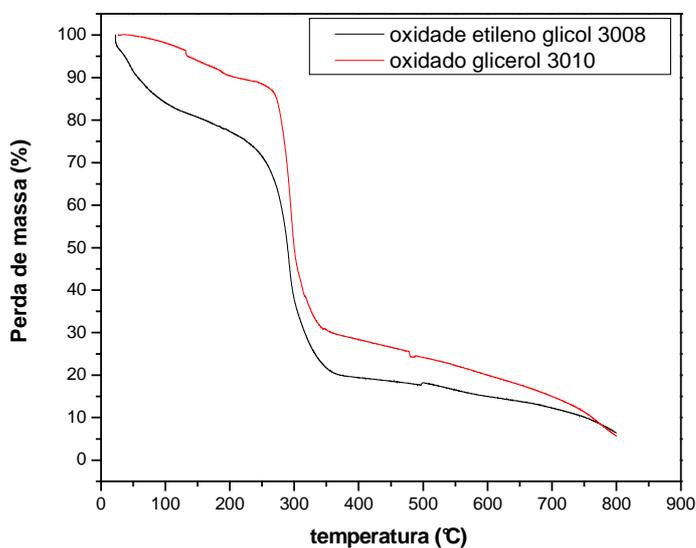
Os EPSs a base de amido catiônico (Figura 4.33) apresentaram comportamento semelhante aos ESPs a base de amido eterificado apresentando degradação na faixa de temperatura 223- 329°C e maior perda de massa em ESPs com maiores concentrações de  $\text{LiClO}_4$ .



**Figura 4.32.** Análise termogravimétrica do ESP a base de amido de mandioca oxidado, plastificado com 30% de glicerol e contendo  $[\text{O}]/[\text{Li}]=30$  de  $\text{LiClO}_4$ .



**Figura 4.33.** Análise termogravimétrica do ESP a base de amido de mandioca catiônico, plastificado com 25% de glicerol e contendo [O]/[Li]=10 e 25 de LiClO<sub>4</sub>.



v

**Figura 4.34.** Análise termogravimétrica do ESP a base de amido de mandioca oxidado, plastificado com 30% de glicerol e etileno glicol e contendo [O]/[Li]=8 e 10 de LiClO<sub>4</sub>.

#### **4.6 Análises microscópicas dos SPEs**

A visualização das superfícies das amostras de amidos de mandioca modificados, plastificados com glicerol e contendo  $\text{LiClO}_4$ , foi feita usando o microscópio eletrônico de varredura (MEV). O resultado destas análises são as micrografias apresentadas a seguir.

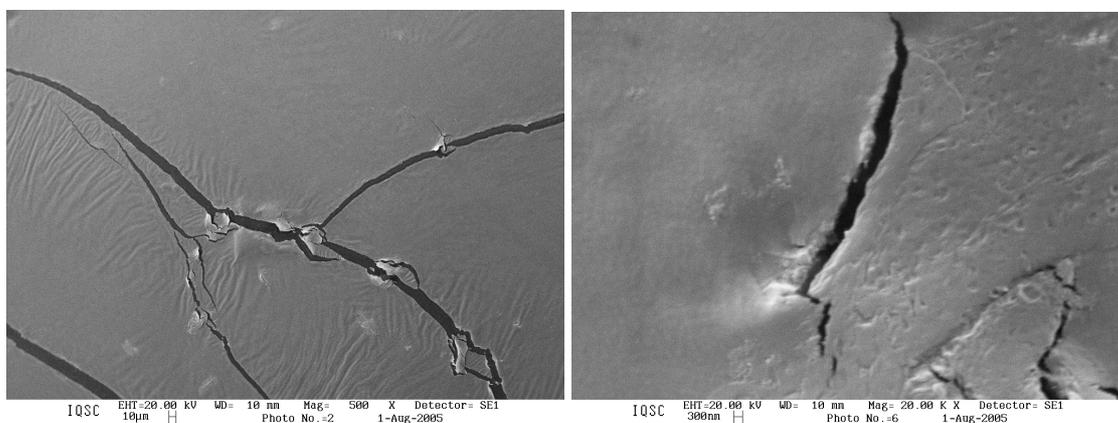
##### **4.6.1 Micrografias dos filmes dos SPEs a base de amido de mandioca eterificado**

As superfícies das amostras de amidos de mandioca modificados (Figuras 4.35 e 4.36), plastificados com glicerol e contendo  $\text{LiClO}_4$ , mostram boa uniformidade, bem como um caráter bastante maleável, sem a presença de grânulos ou cristais. As amostras de amido são constituídas de grânulos que após o processo de plastificação são rompidos, resultando em filmes predominantemente amorfos<sup>55</sup>.

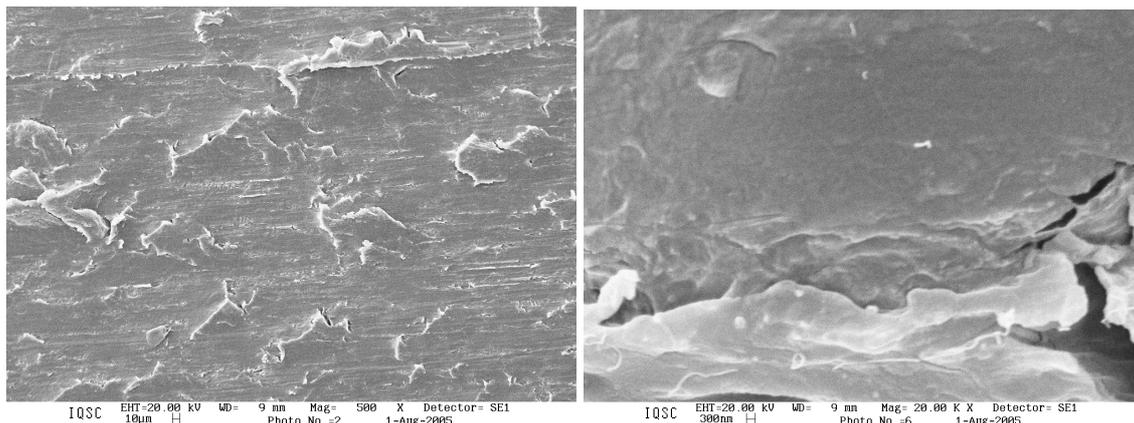
Pode ser notado que as amostras com elevadas quantidades de sal são mais rugosas, o que pode ser devido exatamente à elevada concentração do sal. As amostras com menores concentrações de sal parecem ser mais flexíveis o que é evidenciado através de ondulações nos filmes. Isso também é um indicador de uma boa aderência dos filmes ao substrato.

As micrografias com ampliação de 500x, mostradas na Figura 4.35, revelam que a superfície dos eletrólitos se apresenta com morfologias semelhantes, havendo regiões de aspecto aparentemente homogêneo. As superfícies dos filmes com concentração de sal de 10 [O]/[Li], demonstram a presença de incrustações de coloração clara e nos filmes com concentração de sal de 30 [O]/[Li], várias estrias, todos distribuídos de maneira irregular, na forma de ondulações e, provavelmente, são resultados da grande flexibilidade das amostras, indicando certa plasticidade dos eletrólitos. A amostra com 10 [O]/[Li] apresenta-se fragmentada, o que provavelmente é devido ao manuseio da mesma, durante a preparação para análise.

Contudo, todas as amostras, apresentaram-se bastante homogêneas e com aparência de filmes de boa plasticidade.



**Figura 4.35.** Micrografia de filme de ESP a base de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de glicerol e contendo 10[O]/[Li] de  $\text{LiClO}_4$ . 500 e 20000x.

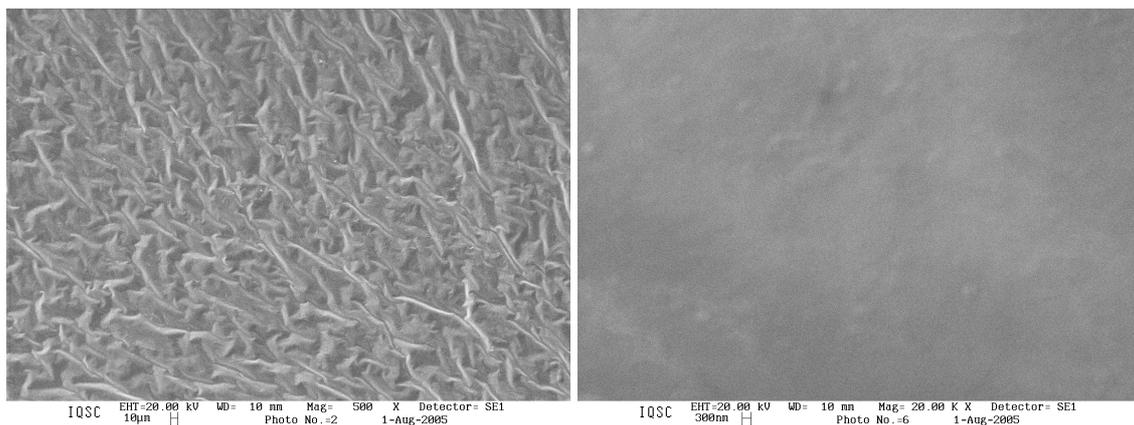


**Figura 4.36.** Micrografia de filme de ESP a base de amido de mandioca eterificado, plastificado com 30% de glicerol e contendo 30[O]/[Li] de  $\text{LiClO}_4$ ; 500 e 20000x.

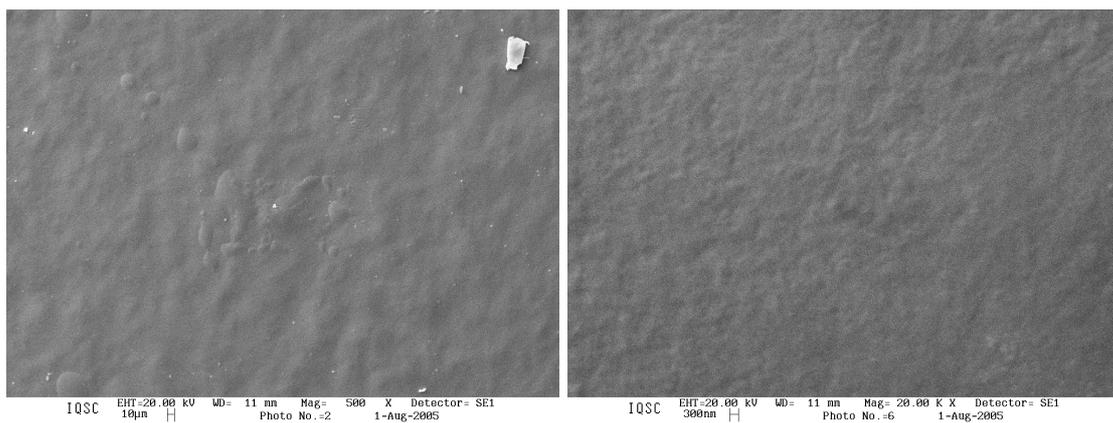
#### ***4.6.2 Micrografias dos filmes dos ESPs a base de amido de mandioca catiônico.***

As micrografias com ampliação de 500x, em superfícies dos filmes com concentração de sal de 10 [O]/[Li], mostradas na Figura 4.37, demonstram a presença de várias estrias na forma de ondulações todos distribuídos de maneira irregular, que pode ser resultado de grande flexibilidade, indicando que a amostra possui uma boa plasticidade. No entanto, com ampliação de 20000x, a superfície dos eletrólitos se apresenta bastante homogênea, não demonstrando a presença de cristais.

A Figura 4.38 mostra que a amostra contendo menor quantidade de sal (30 [O]/[Li]) não apresentou estrias na ampliação de 500x, apenas algumas rugosidades, que pode ser devido à aderência da amostra, o que pode ser notado também quando a amostra é ampliada em 20000x.



**Figura 4.37.** Micrografia de filme de ESP a base de amido de mandioca catiônica, plastificado com 30% de glicerol e contendo 10[O]/[Li] de  $\text{LiClO}_4$ ; 500 e 20000x.



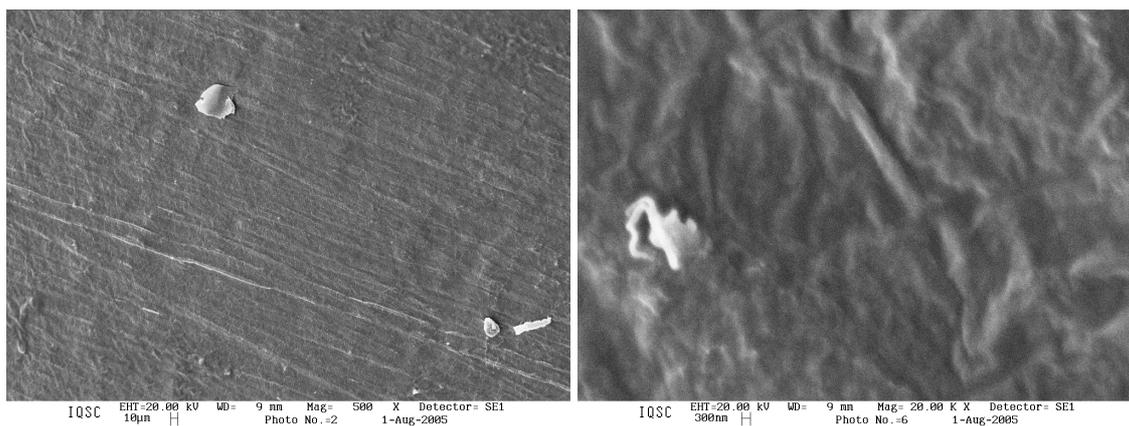
**Figura 4.38.** Micrografia de filme de ESP a base de amido de mandioca catiônica, plastificado com 30% de glicerol e contendo 30[O]/[Li] de  $\text{LiClO}_4$ ; 500 e 20000x.

#### 4.6.3 Micrografias dos filmes dos SPEs a base de amido de mandioca oxidado.

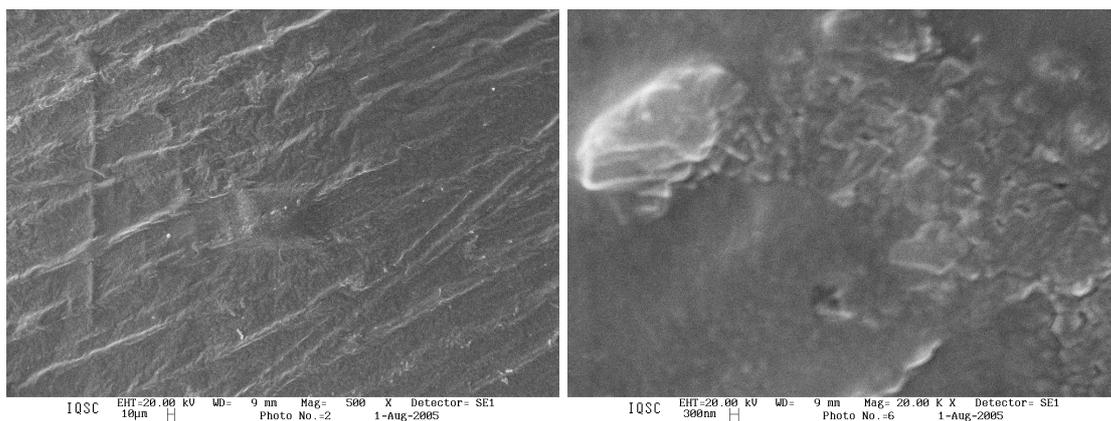
As micrografias com ampliação de 500x, mostradas na Figura 4.39, revelam que as superfícies dos filmes com concentração de sal de 10 [O]/[Li] e 30 [O]/[Li], demonstram várias estrias na forma de ondulações.

Por outro lado, as incrustações, agora melhor visíveis na ampliação de 20000x, revelam uma aparente presença de poros observados na amostra contendo sal de lítio na concentração de 10 [O]/[Li], provavelmente devido à presença de cristais de sal não dissolvido ou mesmo impurezas introduzidas durante a obtenção dos filmes.

As amostras de amido eterificado e catiônico mostraram ser mais maleáveis e mais aderentes que as amostras de amido oxidado.



**Figura 4.39.** Micrografia de filme de ESP a base de amido de mandioca oxidada, plastificado com 30% de glicerol e contendo 10[O]/[Li] de  $\text{LiClO}_4$ ; 500 e 20000x.



**Figura 4.40.** Micrografia de filme de ESP a base de amido de mandioca oxidada, plastificado com 30% de glicerol e contendo 30[O]/[Li] de  $\text{LiClO}_4$ ; 500 e 20000x.

## 5 – Conclusões

Esta tese apresentou estudos sobre a obtenção de eletrólitos sólidos poliméricos à base de amidos de mandioca eterificado, catiônico e oxidado.

A pesquisa foi dividida em 2 partes, devido à escolha de 2 plastificantes (glicerol e etileno glicol).

A análise da matéria-prima utilizada para este estudo revelou, que os amidos realmente sofreram modificações com as reações de oxidação e de eterificação, as quais foram confirmadas, principalmente, pelas técnicas de FT-IR e RMN. Pelo FT-IR, observou-se o aparecimento da banda de absorção relativa ao C=O ( $1747\text{ cm}^{-1}$ ) e o estiramento da ligação C-O de éter em  $1155\text{ cm}^{-1}$ . Utilizando RMN de  $^1\text{H}$ , constatou-se o surgimento dos picos em 7,67 ppm para o amido oxidado e 5,72 ppm para o amido catiônico.

Verificou-se também a distribuição de massa molecular para as amostras onde foi possível observar que o amido oxidado apresentou um pequeno aumento na massa molar média em relação ao amido nativo, o que pode ser devido à inserção de grupos carbonila. O valor de  $M_w$  para o amido eterificado apresentou-se bem mais baixo, e a explicação para isso pode ser feita através das curvas de distribuição de massa molecular das amostras analisadas, que apresentaram característica trimodal, o que indica a possibilidade de ocorrência de cisões na molécula durante o processo de modificação química do amido aumentando a polidispersividade em relação à amostra de amido de mandioca nativo.

Utilizando o MEV, constatou-se que todos os filmes preparados apresentaram-se homogêneos e uniformes, apresentando algumas estrias e ondulações, mostrando também boa aderência do material.

Observou-se, que o melhor plastificante empregado é o glicerol para amostras de amido eterificado plastificadas com 30% de glicerol tendo um máximo de condutividade de  $3,45 \cdot 10^{-6}$  S/cm para na quantidade de sal na razão 15[O]/[Li]. Em amostras contendo amido catiônico, obtiveram-se valores parecidos de condutividade quando plastificados com etileno glicol, nas razões de sal de lítio igual a 10[O]/[Li], 15[O]/[Li] e 20[O]/[Li], no entanto o melhor valor de condutividade ocorreu em filmes plastificados com 30% de etileno glicol e 08 [O]/[Li], apresentando o valor de  $1,55 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Para amostra contendo amido oxidado, pode-se concluir que filmes contendo 30% de etileno glicol e sal na concentração de 8[O]/[Li] apresentou melhor resultado de condutividade iônica ( $1,60 \cdot 10^{-3}$  S/cm). Também foi observado em algumas amostras, que a condutividade em função da temperatura varia linearmente com o aumento da temperatura, mas para amostra com baixa concentração de sal, não se observa mais essa linearidade ([O]/[Li]=30). Isto significa que as espécies responsáveis pela condução estão inseridas em uma matriz que ora coopera com o deslocamento dos íons (Modelo VTF característico para amostras entrecruzadas e em concentrações altas de sal ([O]/[Li]=8) estes movimentos parecem não ter grandes influências no transporte iônico (Modelo Arrhenius); caso das amostras plastificadas.

De uma maneira geral, nota-se que aumentando a quantidade de glicerol ou etileno glicol, ocorre um aumento da condutividade, mostrando que o plastificante está ajudando na solvatação dos íons, entretanto acima de 30% de glicerol, as amostras perderam seu caráter filmógeno, apresentando um aspecto de gel, concluindo assim que a melhor concentração de plastificante é de 30% em relação à massa do amido.

Notou-se que a região onde estão os melhores valores de condutividade, entre 12 - 8[O]/[Li], possui a menor energia de ativação e Tg.

Portanto, pode-se constatar que os amidos de mandioca eterificado, catiônico e oxidado, possuem boas qualidades quando plastificados, podendo assim ser classificados como bons eletrólitos sólidos poliméricos e que podem ser considerados bons candidatos a equipar futuros dispositivos eletrocrômicos.

## 6 - Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> JANE, J.; LIM, S.; PAETAU, I.; SPENCE, K.; WANG, S. Biodegradable Plastics Made from Agricultural Biopolymers. In: FISHMAN, M.L.; FRIEDMAN, R.B.; HUANG, S.J. **Polymers from Agricultural Coproducts**. Washington: ACS, 1994. cap. 6 (ACS Symposium Series, 575).
- <sup>2</sup> GUIMARÃES, K V. **Eletrólitos Poliméricos a base de amido plastificado com etileno glicol, carbonato de propileno e mistura de etileno glicol com poli(etileno glicol)**. 2003. 161f. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- <sup>3</sup> LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLLONA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v. 38, n. 21, p. 5401-5406, 1997
- <sup>4</sup> FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LIDHAUE, M.G. Processing and characterization of biodegradable products based starch. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 293-296, 1998
- <sup>5</sup> JAROWENKO, W. Starch based adhesives. In: SKEIST, I. **Handbook of adhesives**. 2. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1977. p.192-211.
- <sup>6</sup> WHISTLER R.L.; DANIEL J.R, Starch. In: ENCYCLOPEDIA of chemical technology. 21. ed. New York, Kirk-Othmer, 1983. p. 631-644
- <sup>7</sup> CEREDA, M. P. **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas: propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v.1
- <sup>8</sup> CEREDA, M. P.; VILPOUX O. F. **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas: tecnologias, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. v.3
- <sup>9</sup> CEREDA, M. P. **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas: Agricultura: tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. v.2

- <sup>10</sup> LEONEL, M.; CABELLO, C. **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas: manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**, São Paulo: Fundação Cargill, 2000. v. 4.
- <sup>11</sup> CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Fabricação do milho e sua utilização**. São Paulo: Secretaria da indústria, comércio, ciência e tecnologia, 1982. 152p.
- <sup>12</sup> CABELLO, C. **Identificação de parâmetros para monitoramento de processo contínuo de hidrólise enzimática, na produção de glicose a partir de fécula de mandioca**. 1995. 208f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciência Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1995.
- <sup>13</sup> STEVENS, M.P. **Wprowadzenie do chemii polimerow PWN**. Tradução do original Polymer Chemistry: An Introduction. Warszawa: Addison-Wesley, 1983. 378 p.
- <sup>14</sup> LOURDIN, D.; BIZOT, H; COLONNA, P. “Antiplasticization” in Starch – Glycerol Films?. **Journal Applied Polymer Science** v. 63. p. 1047-1053, 1997
- <sup>15</sup> DRAGUNSKI, D.C. **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido**. 2003. 163f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- <sup>16</sup> BIASOTTO, M.E. **Introdução a polímeros**. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 1988. 109p
- <sup>17</sup> CHUNG, S.H.; HEITJANS, P.; WINTER, R.; BZAUCHA, W.; FLORAJANCZYK, Z.; ONODA, Y. Enhancement of ionic conductivity by the addition of plasticizers in cationic monoconducting polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 112, p. 153-159, 1998
- <sup>18</sup> ZOPPI, R.A.; FONSECA, C.M.N.P.; DEPAOLI, S.A.; NUNES, S.P. Solid electrolytes based on poly(amide 6-b-ethylene oxide). **Solid State Ionics**, v. 91, p. 123, 1996.
- <sup>19</sup> GUEDES, F. B. **Estudo da dinâmica e conformação de Polímeros Utilizando-se Técnicas Avançadas de RMN no Estado Sólido**. 2001. 163f.

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

<sup>20</sup> KRUISKAMP, P.H.; SMITS, A.L.M.; VAN SOEST, J.J.G.; VLIEGENTHART. The influence of plasticiser on molecular organization in dry amylopectin measured by differential scanning calorimetry and solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 26, p. 90-93, 2001.

<sup>21</sup> BIASOTTO, M.E. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 1991. 197p

<sup>22</sup> WANG, F.C.Y. Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography. I- Plasticizers. **Journal of Chromatography A**, v. 883, p.199-210, 2000.

<sup>23</sup> KUMAR, G. G.; MUNICHANDRAIAH, N. Effect of plasticizers on magnesium-poly(ethyleneoxide) polymer electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 495, n. 1, p. 42-50, 2000.

<sup>24</sup> XU WU, S. K., GAO, Z., LEE, S. Y. Electrochemical characterization of plasticized polyelectrolyte based on lithium-N-(4-sulfophenyl) maleimide. **Electrochimica Acta**, v. 44 p. 2287-2296, 1999

<sup>25</sup> PAWLICKA, A. M. **Desenvolvimento de dispositivos eletrocrômicos**. 2001. 74f. Tese (Livre Docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

<sup>26</sup> SCROSATI, B. **Applications of electroactive polymers**. New York: Chapman & Hall, 1993. p. 1.

<sup>27</sup> MACHADO, G. O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC grafítizada**. 2000. 101f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

<sup>28</sup> ALBINSSON, I.; MELLANDER, B. E.; STEVENS, J. R. Ion association effects and ionic conductivity in polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 60, p. 63-66, 1993

- <sup>29</sup> KELLY, I.E.; OWEN, J.R.; STEEL, B.C.H. Poly (ethylene oxide) electrolytes for operation at near room-temperature. **Journal Power Sources**, v. 14, n. 1-3, p.13-21, 1985.
- <sup>30</sup> FAUTEUX, D.; GAUTHIER, M. Film formation at the lithium-PEO-LiX interface. **Journal Electrochemical Society**, v. 132, n. 8, p. 1333, 1985.
- <sup>31</sup> MUNSHI, M.Z.A.; OWENS, B.B. Performance of polymer electrolyte cells at 25°C to 100°C. **Solid State Ionics**, v. 26, n. 1, p. 41-46, 1988.
- <sup>32</sup> LONERGAN, M.C.; SHRIVER, D. F.; RATNER, M.A. Polymer electrolytes: the importance of ion-ion interactions in diffusion dominated behaviour. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 13-14, p. 2041-2048, 1995.
- <sup>33</sup> WARD, I.M.; BODEN, N.; CRUICKSHANK, J.; LENG, S.A. NMR studies of ionic mobility and molecular mobility in polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 13-14, p. 2071-2076, 1995.
- <sup>34</sup> BLONSKY, P.M.; SHRIVER, D.F.; AUSTIN, P.; ALLCOCK, H.R. Complex-formation and ionic-conductivity of polyphosphazene solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 18-9, p. 258-264, 1986.
- <sup>35</sup> GIROTTO, E.M.; DE PAOLI, M.A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 358-368, 1999.
- <sup>36</sup> REGIANI, A. M. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Polissacarídeos: Síntese e Caracterização**. 2000. 161f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000
- <sup>37</sup> GRANQVIST, C. G.; AZENS, A.; HJELM, A.; KULLMAN, L.; NIKLASSON, G.A.; RONNOW, D.; MATTSSON, M.S.; VESZELEI, M.; VAIVARS, G. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. **Solar Energy**, v. 63, n. 4, p. 199-216, 1998.
- <sup>38</sup> SCHOENENBERGER, C.; LE NEST, J.F.; GANDINI, A. Polymer electrolytes based on modified polysaccharides.2. polyether-modified cellulose. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 13-14, p. 2281-2284, 1995.

- <sup>39</sup> MORALEZ, P.V.; LE NEST, J.; GANDINI, A. Polymer electrolytes derived from chitosan/polyether networks. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 10-11, p. 1275-1279, 1998.
- <sup>40</sup> REGIANI, A.M.; CURVELO, A.A.S.; GANDINI, A.; PAWLICKA, A. Polymer electrolytes derived from hydroxyethylcellulose/polyether films. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 353, p. 181-189, 2000.
- <sup>41</sup> PAWLICKA, A.; DONOSO, J.P.; REGIANI, A.M.; GANDINI, A.; LE NEST, J.F.; TAMBELLI, C. E. Nuclear magnetic resonance and conductivity study of HEC/polyether-based polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 10-11, p. 1665-1672, 2001.
- <sup>42</sup> REGIANI, A.M.; TAMBELLI, C. E.; CURVELO, A.A.S.; GANDINI, A.; PAWLICKA, A.; DONOSO, J.P.; LE NEST, J.F. DSC and solid state NMR characterization of hydroxyethylcellulose/polyether films. **Polymer International**, v. 49, n. 9, p. 960-964, 2000
- <sup>43</sup> DRAGUNSKI D.C., PAWLICKA A. Preparation and characterization of starch grafted with toluene poly (propylene oxide) diisocyanate. **Materials Research**, v. 4, n. 2, p. 77-81, 2001.
- <sup>44</sup> LORCKS, J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. **Polymer Degradation and Stabability**, v. 59, n. 1-3, p. 245-249, 1998.
- <sup>45</sup> HULLEMAN, S.H.D.; JANSSEN, F.H.P.; FEIL, H. The role of water during plasticization of native starches. **Polymer**, v. 39, n. 10, p. 2043-2048, 1998.
- <sup>46</sup> WESTLING, A.R.; STADING, M.; HERMANSSON, A.M.; GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, n. 2-3, p. 217-224, 1998
- <sup>47</sup> PAWLICKA, A.; DRAGUNSKI, D.C.; AVELLANEDA, C.O. Eletrochromic devices with starch based solid polymer eletrolytes. In: GRAJA, A.; KAJZAR, F.; BULKE, B. **Molecular low dimensional and nanostructured materials for advanced applications**. Dordrecht: Kluwer Academic, 2002. p. 255-258.

- <sup>48</sup> LAI, H. J. **Polymers for electronic applications**. Boca Raton: CRC, 1989. p.161
- <sup>49</sup> NOBLE, L.;GRAY, A.I.; SADIQ,L.; UCHEGBU, I.F. A non-covalently cross-linked chitosan based hydrogel. **International Journal of pharmaceuticals**, v. 192 p. 173-182. 1999.
- <sup>50</sup> MACHADO, G. O. **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose – hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose**. 2004. 127f. Tese (Doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- <sup>51</sup> ALVES, V. A. **Caracterização físico-química por espectroscopia de impedância eletroquímica e estudo da estabilidade de ânodos de óxidos de importância em eletrocatalise: o sistema IrO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub>**. 1998. 235f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
- <sup>52</sup> MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. New York: Wiley, 1987. p. 1v.
- <sup>53</sup> RODRIGUES, D. **Influência da umidade nas medidas de condutividade iônica de eletrólitos sólidos poliméricos obtidos de amido plastificado**. 2003. 101f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- <sup>54</sup> BRUCE, P.G. Electrical measurements on polymer electrolytes. In: MACCALLUM, J.R.; VINCENT, C.A. **Polymer electrolytes reviews**. London: Elsevier, 1987. p. 237-274
- <sup>55</sup> RAPHAEL, E. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amidos de mandioca : nativo, acetilado e oxidado – acetilado**. 2006. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- <sup>56</sup> MATTOS, R. I. **Estudo da umidade nas propriedades de transporte dos eletrólitos poliméricos obtidos de amido plastificado**. 2006. 128 f.

Dissertação (Mestrado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

<sup>57</sup> NICOTERA, I.; RANIERI, G.A.; TERENCE, M.; CHADWICK, A.V.; WEBSTER, M. I. A study of stability of plasticized PEO electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 146, n. 1-2, p. 143-150, 2002.

<sup>58</sup> MORITA, M.; ARAKI, F.; KASHIWAMURA, K.; YOSHIMOTO, N.; ISHIKAWA, M. Ionic structure and conductance behavior of plasticized polymeric electrolytes containing multivalent cations. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 8-9, p. 1335-1340, 2000.

<sup>59</sup> STEPHAN, A.M.; KUMAR, T.P.; RENGANATHAN, N.G.; PITCHUMANI, S.; THIRUNAKARAN, R.; MUNIYANDI N. Ionic conductivity and FT-IR studies on plasticized PVC/PMMA blend polymer electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 89, n. 1, p. 80-87, 2000.

<sup>60</sup> NEYERTZ, S.; BROWN, D. Local structure and mobility of ions in polymer electrolytes: A molecular dynamics simulation study of the amorphous PEO(x)NaI system. **Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 10, p. 3797-3809, 1996.

<sup>61</sup> WARD, I.M.; BODEN, N.; CRUICKSHANK, J.; LENG, S.A. NMR-studies of ionic mobility and molecular mobility in polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 13-14, p. 2071-2076, 1995

<sup>62</sup> CARVALHO, L. M.; GUÉGAN, P.; CHERADAME, H.; GOMES, A. S. Variation of the mesh size of PEO-based networks filled with TFSILi: from an Arrhenius to WLF type conductivity behavior. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 401-409, 2000.

<sup>63</sup> CHANDRASEKHAR, V. Polymer solid electrolytes: synthesis and structure. **Advances in Polymer Science**, v. 135, p. 139-205, 1972.

<sup>64</sup> Mc CALLUM, J. R.; VINCENT, A. C. **Polymer electrolyte reviews**. New York: Elsevier, 1987. 350p.

- <sup>65</sup> FERREIRA, H. C. A. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de HEC plastificada com glicerol**. 2002. 88f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2002.
- <sup>66</sup> AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Thermochimica Acta**, v. 324, p. 1-8, 1998.