Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Departamento de Física e Informática

Estudo por RMN de condutores iônicos poliméricos formados por blendas de POE:PEG

Antonio Carlos Bloes Júnior

USP/IFSC/SBI
8-2-001214

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, USP, para obtenção do título de Mestre em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

São Carlos - São Paulo

1998

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Bloes Júnior, Antonio Carlos

Estudo por RMN de condutores iônicos poliméricos formados por blendas de POE:PEG. – São carlos, 1998.

148 p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, 1998

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

1.Ressonância Magnética Nuclear. 2.Blendas poliméricas

I.Título

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 273-9333
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANTONIO CARLOS BLOES JÚNIOR APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 01 DE JUNHO DE 1998.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Claudio JoséMagon/IFSC-USP

Prof. Dr. Flávio Cesar Guimarães Gandra/UNICAMP

Este trabalho é dedicado às pessoas que mais amo nesta vida:

minha esposa e meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Pedro Donoso por suas orientações e incentivos constantes neste trabalho, e pela sua grande amizade e compreensão que se fizeram presentes em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Cláudio Magon pelas frutíferas discussões à respeito do equipamento de RMN e também por sua imensa amizade.

Ao Prof. Dr. Tito José Bonagamba pelas proveitosas discussões teóricas pertinentes à alguns tópicos de RMN.

Ao Prof. Dr. Jean Michel por sua ajuda no entendimento da estrutura conformacional adquirida pelas blendas poliméricas.

Ao Prof. Dr. Armand pelo seu incentivo para a pesquisa desses materiais.

Aos amigos do laboratório de RMN Caio, Cássio, Roberto e Marcelo pelas discussões e dicas sobre assuntos relacionados com este trabalho, bem como pelas boas conversas de fim de tarde.

Aos colegas do grupo de ressonância magnética: Tony, Fábio, Eduardo e Maria pela agradável convivência e disposição em ajudar sempre que possível.

Aos técnicos do grupo de ressonância magnética: Edson L.G. Vidoto, João G. da Silva, Odir A. Canevarollo e José Gazziro por todo o suporte técnico prestado.

Aos técnicos responsáveis pelo laboratório de multiusuários Geraldo e Manoel pela grande disposição em efetuar as medidas de DSC.

Ao amigo Romildo por sua valiosa ajuda nas medidas de condutividade.

A amiga Débora por sua importante ajuda no processo de formação de algumas das amostras analisadas.

À FAPESP, FINEP e CNPq pelo financiamento deste projeto.

Aos meus pais Antonio Carlos e Sônia por terem me permitido o benefício da escolha desta carreira. A eles sou eternamente grato e presto homenagens dedicando esta tese.

À minha esposa Eliane que se faz presente em todos os grandes momentos de minha vida. A ela eu dedico este trabalho.

SUMÁRIO

Sumário i

Lista de Figuras iii

Lista de Tabelas vii

Resumo viii

Abstract ix

Introdução x

1 **Complexos de POE e sais de metais alcalinos** 1
1.1 Polímeros 1
1.2 Poli(oxido de etileno) 2
1.3 Formação dos complexos poliméricos 5
1.4 Condutividade 9
1.5 Os complexos abordados neste trabalho 13

2 **Princípios da Ressonância Magnética Nuclear** 16
2.1 Efeito Zeeman 16
2.2 Condição de Bohr 25
2.3 Interação entre o campo magnético rotante e os spins nucleares 26
2.4 Precessão da magnetização - origem do sinal de RMN 31
2.5 Motional Narrowing 37
2.6 Função Densidade Espectral 38
2.7 Relaxação Magnética Nuclear 38
2.7.1 Tempos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2) 39
2.7.2 Equações de Bloch 41
2.7.3 Teoria das perturbações para a relaxação - modelo de dois níveis 43
2.7.4 Cálculo de T_1 e T_2 para spin ½ 51

3 **Métodos experimentais** 59
3.1 Preparação das amostras 59
3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC 61

3.3 Condutividade dos complexos poliméricos 65
3.3.1 Modo de corrente de circuito fechado 65
3.3.2 Modo de corrente de circuito aberto 66
3.3.3 Descrição experimental de um equipamento de TSC[30] 66
3.3.4 Condutividade 70
3.4 Medidas de Ressonância Magnética Nuclear 72
3.4.1 Técnicas de medidas de tempo de relaxação e forma de linha 72
3.4.1.1 Forma de linha 72
3.4.1.1.1 Motional Narrowing - Estreitamento causado pelo movimento 76
3.4.1.2 Medidas de T_1 78
3.4.1.2.1 Estudo por T_1 80
3.5 Espectrômetro de RMN 83
3.5.1 Ressonador 84
3.5.2 Sistema de alta temperatura 86
3.5.3 Sistema de baixa temperatura 88

4 **Resultados Experimentais** 89
4.1 Análise Térmica - DSC 89
4.2 Condutividade 93
4.3 Dinâmica das cadeias poliméricas por RMN 98
4.3.1 Espectros de próton (^1H) 98
4.3.1.1 Motional Narrowing 103
4.3.2 Taxa de relaxação spin-rede do ^1H 115
4.4 R.M.N. do ^{19}F 130
4.4.1 Medidas de largura de linha 130
4.4.2 Relaxação spin-rede do ^{19}F 136

5 **Conclusões** 145

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - curva de DSC do poli(óxido de etileno) puro: $T_g \cong 225K$ e $T_f \cong 335K$[9] 3
FIGURA 2 - Polímero poli(óxido de etileno) - POE; fórmula estrutural $(-CH_2CH_2O-)_n$; conformação TGTG' (trans-gauche) - helicoidal. 5
FIGURA 3 - Modelo estrutural simples da cadeia do $POE_nM^+X^-$ 7
FIGURA 4 - Estrutura cristalina do POE_3NaI 7
FIGURA 5 - Diagrama de fase para o complexo POE - $LiBF_4$[1] 8
FIGURA 6 - Partícula de massa m e carga q, girando em torno de um ponto. 17
FIGURA 7 - Momento magnético $\vec{\mu}$ de um núcleo submetido a um campo magnético constante e uniforme $\vec{B} = B_0\hat{k}$ 19
FIGURA 8 - Diagrama de energia[23] 22
FIGURA 9 - Precessão do momento magnético nuclear em torno de um campo magnético estático. 23
FIGURA 10 - Magnetização $\vec{M}_0$ resultante do ligeiro excesso de momentos magnéticos $\vec{\mu}_i$ 25
FIGURA 11 - Decomposição do vetor campo magnético oscilatório $2\vec{B}_1 \cos wt$ na direção x em dois vetores rotativos de intensidade $\vec{B}_1$[23] 28
FIGURA 12 - Atuação do campo rotante $\vec{B}_1$ na orientação de $\vec{\mu}$ quando aquele é perpendicular ao plano definido pelas direções de $\vec{\mu}$ e $\vec{B} = B_0\hat{k}$ 29
FIGURA 13 - Magnetização líquida resultante do ligeiro excesso de spins no estado ψ_+[23] .32
FIGURA 14 - Agrupamento de momentos magnéticos nucleares do estado ψ_+ devido a atuação do campo rotativo $\vec{B}_1$[23] 33
FIGURA 15 - Evolução temporal da magnetização no sistema fixo do laboratório (esquerda) e no sistema de coordenadas girantes (direita), para pulsos de 15°, 90° e 180° .34
FIGURA 16 - (a) Precessão da magnetização nuclear induzindo uma d.d.p. oscilatória na bobina que envolve a amostra. (b) d.d.p. oscilatória e (c) sua respectiva transformada de Fourier. 36
FIGURA 17 - Sistema de dois níveis de energia E_+ e E_- modulados (alargado) pelas perturbações V_{++} e V_{--}, e com as transições induzidas por V_{+-} e V_{-+}[23] 44
FIGURA 18 - Construção de uma função de autocorrelação para uma função aleatória f(t).48

FIGURA 19 - Função densidade espectral lorentziana *J(w)* versus *w*, para vários valores do tempo de correlação τ_c ; τ_c longo $(w_0\tau_c \cong 10^{13})$, τ_c intermediário $(w_0\tau_c \cong 1)$ e τ_c curto $(w_0\tau_c \cong 10^{-3})$[23]. 50

FIGURA 20 - Variação de T_1 com τ_c 51

FIGURA 21- Gráfico esquemática mostrando um tipo de porta amostra utilizado para medidas de condutividade. 61

FIGURA 22 - Secção transversal da célula DSC. 62

FIGURA 23 - Curva DSC. 63

FIGURA 24 - (a) Modo corrente em circuito fechado e (b) modo corrente em circuito aberto. 65

FIGURA 25 - Arranjo esquemático da câmara. 66

FIGURA 26 - A base da câmara. 67

FIGURA 27 - Diagrama de blocos do sistema de medida em circuito fechado. 68

FIGURA 28 - A cúpula da câmara. 69

FIGURA 29 - Esquema básico de um dispositivo para experiências em RMN. 73

FIGURA 30 - Sinal FID induzido por todos os núcleos atômicos do complexo POE_8LiBF_4 sujeitos a pequenas variações na frequência de ressonância, e sua respectiva transformada de Fourier. 75

FIGURA 31 - Gráfico mostrando sucessivas aquisições do espectro de RMN do ^{19}F à frequência de 36MHz. 80

FIGURA 32 - Diagrama simplificado de um espectrômetro de RMN. 83

FIGURA 33 - (a) Desenho esquemático do interior do probe de RMN. (b) Esquema de um circuito elétrico do tipo LC. 85

FIGURA 34 - Desenho esquemático das resistências de aquecimento que envolvem o cilindro de cobre (porta amostra). 87

FIGURA 35 - Desenho esquemático que mostra o sistema de resfriamento do probe de RMN. 88

FIGURA 36 - Termogramas de DSC para os eletrólitos formados por blendas POE:PEG e o complexo puro de referência. 89

FIGURA 37 - Gráfico mostrando a variação da condutividade em função da temperatura para o complexo puro e as *blendas*. 94

FIGURA 38 - Gráfico do logarítmo da condutividade em função do inverso da temperatura para PEO_nLiBF_4 . A razão n está indicada em cada curva[19]. 95

FIGURA 39 - Gráfico do logarítmo da condutividade em função do inverso da temperatura para as várias composições de PEO_xLiBF_4[1]. 96

FIGURA 40 - Evolução do espectro de ressonância com a temperatura (^1H). 99

FIGURA 41 - Ajuste do espectro de ressonância para blenda com x=0.50 (n=8) utilizando-se uma curva lorentziana sobreposta a uma gaussiana. A parte superior da figura mostra o resultado do ajuste, e a parte inferior as duas curvas do ajuste. 100

FIGURA 42 - Diferenças entre as $T_{estreitamento}$ das larguras de linha (FWHH) das componentes gaussianas e lorentzianas para blenda com x=0.75 (os círculos indicam as regiões onde se tomam as $T_{estreitamento}$). 102

FIGURA 43 - Diferenças entre as $T_{estreitamento}$ das larguras de linha (FWHH) das componentes gaussianas e lorentzianas para a amostra pura com n=8 (os círculos indicam as regiões onde se tomam as $T_{estreitamento}$). 103

FIGURA 44 - Gráfico mostrando o estreitamento da largura de linha em função da temperatura para a blenda (x=0.75) e para o complexo puro (n=8). 104

FIGURA 45 - Gráfico mostrando o estreitamento da largura de linha em função da temperatura para a blenda (x=0.25) e para o complexo puro (n=8). 105

FIGURA 46 - Comportamento do τ_c (extraído de uma lei de Arrhenius) em função da temperatura para blenda (x=0.25) e para o complexo puro (x=0.1) 107

FIGURA 47 - Gráfico mostrando o estreitamento da largura de linha em função da temperatura para a blenda (x=0.50) e para o complexo puro (n=8). 108

FIGURA 48 - Comportamento do τ_c (extraído de uma lei de Arrhenius) em função da temperatura para blenda (x=0.50) e para o complexo puro (x=0.1) 110

FIGURA 49 - Curva de recuperação da magnetização de equilíbrio M_0 (escala logarítmica) em função do tempo de aquisição τ, para a blenda com x=0.50 e n=8. 116

FIGURA 50 - Gráfico logarítmico da taxa de relaxação ($1/T_1$) e largura de linha (ΔH) em função da temperatura para a blenda com x=0.25. 118

FIGURA 51 - Gráfico mostrando a variação de $1/T_1$ em função da temperatura na blenda com x=0.75 e no complexo puro com n=8 119

FIGURA 52 - Comportamento do tempo de correlação (obtido por T_1) em função da temperatura para blenda (x=0.75) e para o complexo puro (x=0.1) 120

FIGURA 53 - Gráfico mostrando a variação de $1/T_1$ em função da temperatura na blenda com x=0.50 122

FIGURA 54 - Curvas lorentzianas utilizadas para o ajuste de $1/T_1$ da blenda com x=0.50. 123

FIGURA 55 - Resultado da superposição das duas curvas lorentzianas sobre a curva de $1/T_1$ 124

FIGURA 56 - Comportamento do tempo de correlação em função da temperatura para a dinâmica das cadeias do POE e PEG na blenda com x=0.50 125

FIGURA 57 - Gráfico mostrando a variação de $1/T_1$ em função da temperatura na blenda com x=0.25 126

FIGURA 58 - Curvas lorentzianas utilizadas para o ajuste de $1/T_1$ da blenda com x=0.25. 127

FIGURA 59 - Resultado da superposição das duas curvas lorentzianas sobre a curva de $1/T_1$. 128

FIGURA 60 - Comportamento do tempo de correlação em função da temperatura para a dinâmica das cadeias do POE e PEG na blenda com x=0.25 129

FIGURA 61 - Curvas obtidas dos valores de largura de linha do ^{19}F das blendas $(POE:PEG)_8LiBF_4$ e do complexo puro (n=8) 131

FIGURA 62 - Curvas obtidas dos valores de largura de linha do ^{19}F das blendas $(POE:PEG)_8LiBF_4$ e do complexo puro (n=8) numa escala de temperaturas reduzidas por T_g. 135

FIGURA 63 - Gráfico mostrando a variação de $1/T_1$ em função da temperatura na blenda 25/75 (POE:PEG) e no complexo puro. 136

FIGURA 64 - Gráfico mostrando a variação de $1/T_1$ em função da temperatura na blenda 50/50 (POE:PEG) e no complexo puro. 138

FIGURA 65 - Gráfico mostrando a variação de $1/T_1$ em função da temperatura na blenda 75/25 (POE:PEG) e no complexo puro. 139

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Formação dos complexos entre vários sais e poli(óxido de etileno) POE[14]..... 6
TABELA 2 - Resultados da análise por DSC dos eletrólitos poliméricos $[POE_x:PEG_{1-x}]_8LiBF_4$ (x=0.25, 0.37, 0.50, 0.63 e 0.75) e POE_8LiBF_4 93
TABELA 3 - Resultados obtidos das medidas de condutividade dos eletrólitos poliméricos $[POE_x : PEG_{1-x}]_8LiBF_4$ (x=0.25,0.50 e 0.75) e POE_8LiBF_4 97
TABELA 4 - Dados obtidos do estreitamento da linha de ressonância do ^1H para os complexos $[POE_x + PEG_{1-x}]_8LiBF_4$..... 111
TABELA 5 - Dados obtidos do estudo de $1/T_1$ do ^1H para a blenda com x=0.50..... 126
TABELA 6 - Dados obtidos do estudo de $1/T_1$ do ^1H para a blenda com x=0.25..... 130
TABELA 7 - Dados obtidos do estreitamento da linha de ressonância do ^{19}F para os complexos $[POE_x + PEG_{1-x}]_8LiBF_4$..... 133
TABELA 8 - Dados obtidos da taxa de relaxação spin-rede da ressonância do ^{19}F para os complexos $[POE_x + PEG_{1-x}]_8LiBF_4$..... 140

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

RESUMO

Eletrólitos poliméricos formados à partir de POE e um sal de metal alcalino ($LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$) tem despertado grande interesse devido ao enorme potencial de aplicação em dispositivos eletroquímicos. Nestes sistemas sólidos, a macromolécula atua como solvente para o sal que fica parcialmente dissociado na matriz polimérica originando a condutividade iônica. Na tentativa de se obter complexos cada vez mais condutivos, novos sistemas tem sido propostos. Dentre eles destacam-se a formação das blendas poliméricas. Neste trabalho foram feitas investigações por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para se estudar a dinâmica (iônica e molecular) das blendas $[POE_x:PEG_{1-x}]_8LiBF_4$ (x=0.75, 0.50 e 0.25). Para isso realizaram-se medidas de largura de linha e taxa de relaxação dos núcleos de ^1H e ^{19}F entre -80°C à +80°C na frequência de 36MHz. Também foram feitas medidas de análise térmica (DSC) e condutividade (σ). Em algumas das composições de blendas, os dados extraídos das medidas da taxa de relaxação do ^1H, revelaram dinâmicas das cadeias poliméricas do POE e PEG ocorrendo separadamente. Foi observado através da análise das medidas de ressonância do ^{19}F, que os movimentos do grupo $(BF_4)^-$ dissociado pela matriz polimérica, parecem ocorrer de forma independente aos movimentos segmentários das cadeias.

ABSTRACT

Polymeric electrolytes made from POE and a alkaline metal salt ($LiBF_4$,$LiCLO_4$, $LiCF_3SO_3$) have shown great potential in the application of electrochemical devices. In this solid systems, a macromolecule act as solvent for a salt to become partially dissociated in the polymeric matrix originating an ionic conductivity. In the attempt to obtain complexes even more conductive, new systems are proposed. Among these complexes one has distinction, polymeric blends. Investigations have been made, by use of Ressonance Magnetic Nuclear (NMR), to study the ionic and molecular dynamics of this blends $[POE_x : PEG_{1-x}]_8LiBF_4$ (x=0.75, 0.50 e 0.25). For this, measurements of line width and relaxation rates of ^1H and ^{19}F in the range of -80°C to +80°C with frequency of 36MHz, have been done and also measurements of thermal analyze (DSC) and conductivity (σ). For some blend compositions, the relaxation rate of the ^1H revel that polymeric chain dynamics of POE e PEG occurs separately. It was seen by the analyze of NMR ^{19}F measurements that the movements of the group $(BF_4)^-$, dissociated by the polymeric matrix, seem to occur independently of the segmentary movements of the chains.

INTRODUÇÃO

Polímeros podem complexar um sal para formar novos sistemas poliméricos, onde a macromolécula (polímero) atua ela própria como um solvente para o sal, o qual fica parcialmente dissociado na matriz polimérica dando origem a condutividade do tipo iônica. Estes complexos polímero-sal são chamados de *condutores iônicos poliméricos* ou simplesmente *eletrólitos poliméricos*.

Atualmente é aceito que a mobilidade iônica, responsável pela condutividade nestes complexos, é mais favorecida quando estes se encontram em sua fase amorfa[1]. A formação desta fase depende essencialmente do tipo e da concentração das espécies de sais utilizados[2] da adição ou não de plasticizantes[3] bem como da formação de "blendas" poliméricas[4,5] de forma a interagir com a fase cristalina do polímero diminuindo o seu grau de cristalinidade. Dessa forma obtêm-se complexos mais amorfos favorecendo assim com uma melhora na condutividade iônica.

Presume-se que a condutividade iônica seja originada dos movimentos que permitem aos cátions deslocarem-se de um estado de complexação a outro[6]. Devido a este fato, altos valores de condutividade são observados a temperaturas acima da temperatura de fusão do complexo, onde observa-se uma predominância da fase amorfa (também chamada elastômera); sendo que a baixas temperaturas, as condutividades observadas são muito baixas.

Sabe-se ainda que existe um segundo tipo de movimento pertinente a cadeia polimérica, denominado de movimento segmentário. Este aparece quando o polímero atinge a temperatura de transição vítrea T_g . Alguns resultados mostram que esse movimento esta correlacionado com o movimento dos cátions dissociados pela cadeia.

Muitas das descobertas na área dos eletrólitos poliméricos foram motivadas devido ao enorme potencial de aplicação em dispositivos eletroquímicos como as baterias recarregáveis, dispositivos eletrocrômicos, sensores[7]. Algumas das vantagens de se utilizar estes materiais são: flexibilidade (pode-se formar eletrólitos poliméricos na forma de filmes flexíveis, permitindo que se desenhe a geometria dos dispositivos); ausência de problemas de corrosão; boa estabilidade termodinâmica definida na região de temperatura na qual o eletrólito sólido não sofre nenhuma reação de decomposição.

Neste trabalho foi utilizado como polímero o POE - poli(óxido de etileno) e como sal alcalino o $LiBF_4$ - (tetra flúor borato de lítio) para a formação dos eletrólitos POE_nLiBF_4 , onde o sub-índice **n** representa a razão [O]/[Li]. Também se utilizou o polímero PEG - poli(etileno glicol) para a formação das "blendas" poliméricas $[POE:PEG]_nLiBF_4$. A formação destes novos complexos poliméricos tem como finalidade alcançar melhores valores para a condutividade iônica.

A fim de caracterizar a dinâmica, tanto da cadeia polimérica, como a dinâmica dos íons, utilizou-se a técnica de Ressonância Magnética Nuclear pulsada em núcleos de ^1H e ^{19}F. As medidas referentes ao tempo de relaxação spin-rede (T_1) e largura de linha, foram feitas num regime de temperatura variável (entre 190 K até 370 K) e utilizando uma frequência de ressonância (frequência de Larmor) de 36MHz. Também foram feitas medidas de DSC (Differencial Scanning Calorimetry - Calorimetria Diferencial Exploratória) para se determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_f) e o calor de fusão (ΔH) dos complexos e σ (condutividade DC) para se obter o comportamento da condutividade em função da temperatura.

O plano deste trabalho se divide em: **Capítulo 1** - neste capítulo será apresentado o material de interesse (como se forma, origem da condução, estrutura molecular, aplicações tecnológicas, etc.) e o objetivo do estudo. **Capítulo 2** - neste capítulo serão apresentados conceitos básicos em Ressonância Magnética Nuclear: *Motional Narrowing*, relaxação magnética nuclear, função densidade espectral. **Capítulo 3** - serão apresentados os métodos experimentais utilizados para preparação das amostras. Também serão apresentadas as técnicas utilizadas neste estudo: *Motional Narrowing*, tempos de relaxação, DSC e condutividade. **Capítulo 4** - neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos de todas as caracterizações (RMN, DSC e condutividade), e a partir destes resultados serão feitas discussões detalhadas. **Conclusões** - neste tópico encerra-se este trabalho com a apresentação das conclusões obtidas dos resultados mais importantes. Finalmente é exposta a relação de todos os livros, apostilas de cursos e artigos publicados utilizados.

1 Complexos de POE e sais de metais alcalinos

1.1 Polímeros

São considerados polímeros as moléculas relativamente grandes, de pesos moleculares da ordem de 10^3 a 10^6, em cujas estruturas se encontram repetidas unidades químicas simples (monômeros).

Polímeros podem existir em estado amorfo, ou em estado cristalino[8]:

O estado que apresenta fase amorfa (ou elastômera) é caracterizado por um arranjo desordenado de moléculas. Polímeros amorfos não contém regiões cristalinas enquanto os chamados polímeros cristalinos são de fato semicristalinos contendo apreciável quantidade de fase amorfa.

O estado que apresenta fase cristalina é definida como aquela que apresenta difração de raios-X e exibe uma transição de fase de primeira ordem conhecida como fusão. Neste aspecto o estado cristalino dos polímeros é semelhante ao das pequenas moléculas. A cristalinidade de um polímero pode ser interpretada como uma repetição regular de estruturas atômicas ou moleculares no espaço.

Em geral pode-se medir o grau de cristalinidade de um polímero (através das técnicas de RMN ou DSC por exemplo) e classificá-lo como cristalino (cristalinidade acima de 40% ou 50%) ou amorfo (cristalinidade de até 10%). Um polímero raramente atinge 100% de cristalinidade, uma consequência da natureza de suas longas moléculas e seus entrelaçamentos.

Quando eleva-se progressivamente a temperatura de um polímero congelado, este sofrerá uma transição de segunda ordem, chamada de transição vítrea à temperatura $\mathbf{T_g}$ - *temperatura de transição vítrea,* a partir da qual as regiões amorfas ou desordenadas, readquirem progressivamente sua mobilidade. A $\mathbf{T_g}$ é um importante parâmetro dos polímeros, pois para temperaturas superiores a $\mathbf{T_g}$ surgem os movimentos coordenados da cadeia polimérica.

Prosseguindo com o aquecimento do polímero, passa-se por uma transição de primeira ordem chamada fusão cristalina, à temperatura $\mathbf{T_m}$ (*temperatura de fusão cristalina*).

Acima desta temperatura, o polímero estará no estado "líquido" viscoso. A fusão dos cristais de polímeros pode ser observada através de microscopia óptica.

A observação óptica da amostra, mostra que após a fusão a amostra perde o aspecto leitoso, causado pela diferença de índice de refração entre a parte amorfa e cristalina, tornando-se clara ou mais transparente.

1.2 Poli(oxido de etileno)

O poli(oxido de etileno) foi sintetizado pela primeira vez por Laurenço e por Wurtz no século passado. Na época, eles obtiveram polímeros de baixa massa molecular. Polímeros com massa molecular acima de 10^5 foram sintetizados na década de vinte por Staudinger, enquanto que a produção comercial de polímeros de alta massa molecular (acima de 10^6), só tornou-se possível nos anos 50. A unidade monomérica do POE é uma das mais simples, tendo como fórmula química $(-CH_2CH_2O-)_n$. O POE apresenta uma cadeia polimérica do tipo linear, é considerado

um termoplástico (permite fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento), apresenta no seu estado cristalino uma conformação do tipo TGTG' (trans-gauche) - helicoidal.

Abaixo de sua temperatura de fusão ($T_f \cong 335K$) ele apresenta-se como uma mistura de fases cristalina e amorfa (polímero semi-cristalino). A temperatura de transição vítrea ($T_g \cong 225K$) onde tem início o movimento segmentário da cadeia polimérica nas regiões amorfas, indica uma boa flexibilidade destas cadeias e a facilidade com que elas podem mudar de conformação para maximizar a interação com sais de metais alcalinos[9]

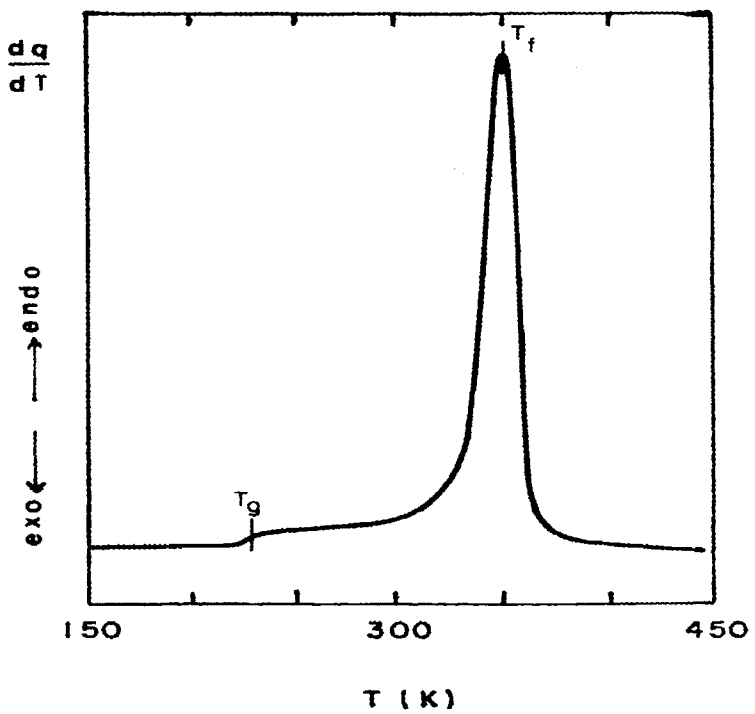

FIGURA 1 - curva de DSC do poli(óxido de etileno) puro: $T_g \cong 225K$ e $T_f \cong 335K$[9].

A estrutura cristalina do POE, obtida por dados de difração de raios - X, foi proposta pela primeira vez por Tadokoro *et al*[10].

Esta estrutura proposta apresenta uma forma helicoidal e possuí os seguintes parâmetros de rede: a = 8.05 Å , b = 13.04 Å e c = 19.48 Å , onde c indica o eixo da cadeia (**FIGURA 2**). A distância de repetição segundo o eixo c , corresponde a duas voltas da hélice e contém sete unidades monoméricas CH_2 - CH_2 - O . O diâmetro da hélice, que corresponde a distância máxima C - C perpendicular ao eixo c , é da ordem de 3.7 Å . Observou-se também distorções na simetria helicoidal resultantes da influência de forças intermoleculares, que enfatizam o alto grau de flexibilidade da cadeia polimérica.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

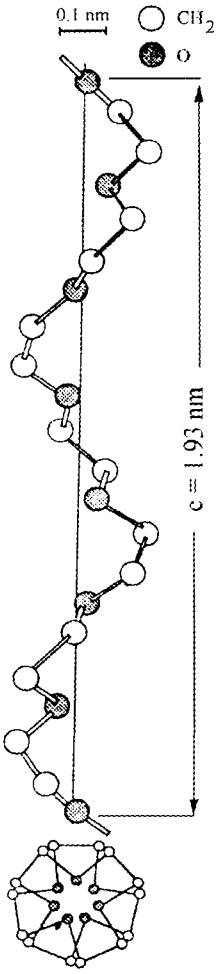

FIGURA 2 - Polímero poli(óxido de etileno) - POE; fórmula estrutural $(-CH_2CH_2O-)_n$; conformação TGTG' (trans-gauche) - helicoidal.

1.3 Formação dos complexos poliméricos

Devido ao fato dos oxigênios do POE apresentarem dubletos eletrônicos livres (orbitais incompletos $2p^4$), bem como a existência de uma conformação estrutural apropriada, conferem ao POE um forte poder de solvatação, que é a propriedade responsável pela formação de complexos com sais de metais alcalinos.

A complexação de um sal (MX) é governada pelas interações cátions (M^+) - oxigênios da cadeia polimérica, que devem vencer as interações cátions (M^+) - ânion (X^-). Pode-se dizer que as interações cátion - oxigênio determinam a energia reticular do sal. Portanto, a formação de um complexo polimérico corresponde a uma competição entre a energia de solvatação do polímero e a energia da rede do sal. A **TABELA** 1 resume o conhecimento obtido no ano de 1987 dos sistemas que formam complexos com POE.

TABELA 1 - Formação dos complexos entre vários sais e poli(óxido de etileno) POE[14].

(+) formação do complexo

(-) não formação do complexo

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ca^+	Ba^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Cl^-	+	–	–	–	–	–	+	+	+	+	+
Br^-	+	+	–	–	–	–	+	+		+	+
I^-	+	+	+	–	–	+	+	+		+	+
SCN^-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ClO_4^-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$CF_3SO_3^-$	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+
BF_4^-	+	+									
AsF_6^-	+	+									
PF_6^-	+										
$H_2PO_4^-$	+										

A análise de dados de espectroscopia infra-vermelho e Raman nos complexo POE-MX (M = Li, X = Na)[11], mostraram que esses complexos conservam a estrutura helicoidal do POE puro, onde os oxigênios distribuídos pela cadeia possuem

seus dubletos eletrônicos voltados para o interior da hélice, onde se acomodam os cátions, enquanto que os ânions seriam repelidos ao seu exterior (**FIGURA** 3)[12].

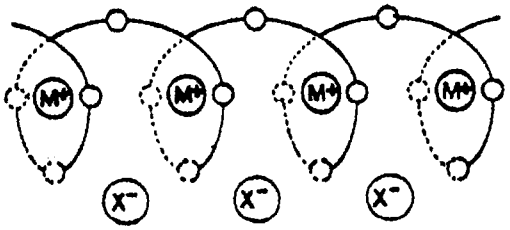

FIGURA 3 - Modelo estrutural simples da cadeia do $POE_nM^+X^-$.

Pode-se citar como exemplo, o complexo polimérico POE - NaI (**FIGURA** 4) o qual foi estudado por difração de raios X[14].

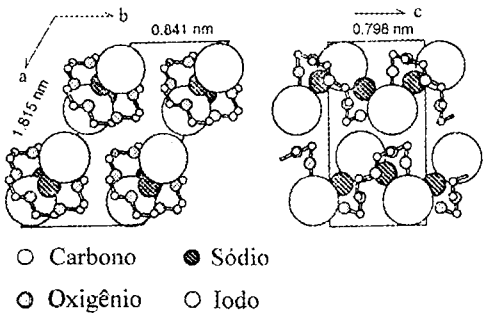

FIGURA 4 - Estrutura cristalina do POE_3NaI.

Nesta figura observa-se que os íons de sódio estão dispostos ao longo do eixo helicoidal em intervalos de repetição consecutivos de ≈0.399nm. A figura mostra ainda que cada íon de sódio coordena três oxigênios da cadeia polimérica e dois íons de iodo.

A maior parte dos eletrólitos poliméricos à base de POE conservam o caráter semicristalino do POE puro, ou seja, há uma coexistência de uma fase cristalina e de uma fase amorfa, sendo que as suas proporções podem variar em função da temperatura.

Alguns autores[13] citam ainda que a fase cristalina destes eletrólitos se divide em duas: uma fase cristalina que corresponde ao POE puro que não dissociou íons (não solvatado), e uma outra correspondente ao complexo POE - sal que solvatou e que se funde a uma temperatura maior que a do POE puro.

O conhecimento de diagrama de fases, de forma geral, permite para uma dada concentração, a determinação das regiões de temperatura onde o sistema se encontra na fase amorfa. Esses diagramas são construídos com as informações obtidas de medidas DSC, difração de raios - X, estudos de RMN e microscopia óptica. A **FIGURA** 5 mostra um diagrama de fase para o complexo POE - $LiBF_4$ extraída da referência[1].

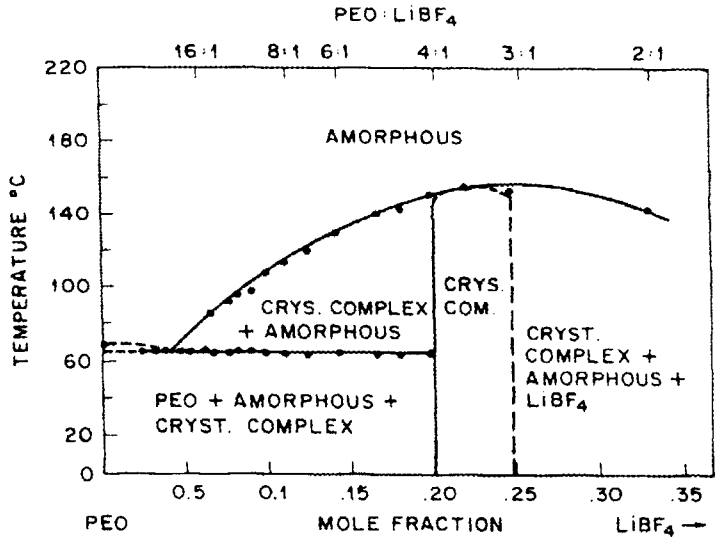

FIGURA 5 - Diagrama de fase para o complexo POE - $LiBF_4$[1].

1.4 Condutividade

Umas das aplicações mais importantes dos eletrólitos poliméricos, é a sua utilização como fontes eletroquímicas como as baterias recarregáveis de lítio. Nesse sentido, é necessário um estudo aprofundado de propriedades tais como a condutividade e o processo de transporte iônico.

A grande dificuldade na interpretação da condutividade em eletrólitos poliméricos é devido ao fato de que muitos dos sistemas estudados possuem mais de uma fase. A formação de uma distribuição particular de fase depende de fatores como: métodos de preparação de amostras, impurezas e principalmente da história térmica[14].

As medidas de condutividade são feitas em função da temperatura, de 25°C até 80°C, colocando-se a amostra entre dois eletrodos de aço inox.

A baixas frequências, a condutividade elétrica em sólidos ocorre via migração de portadores de carga eletrônicos e iônicos por longas extensões. A condutividade por um ou outro tipo de portador é usualmente predominante num material. A condutividade específica, ou total, é a soma das contribuições das condutividades iônica e eletrônica[15]

$$\sigma = \sigma_{ion} + \sigma_{el} \qquad 01$$

A condutividade para a maioria dos sólidos eletrólitos inorgânicos e eletrólitos poliméricos cristalinos pode ser descrita por uma relação de Arrhenius[15]

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right] \qquad 02$$

onde E_a representa a energia de ativação do processo, k_B é a constante de Boltzman, T a temperatura e σ_0 o pré-fator da exponencial que inclui a concentração de portadores.

Uma das propriedades mais importantes dos materiais super condutores iônicos, como os eletrólitos poliméricos deste trabalho, é a que expressa a condutividade iônica σ da seguinte forma[16]

$$\sigma = \left(\frac{N}{V}\right) e^2 \frac{D}{k_B T} = \frac{1}{6\tau_c}\left(\frac{N}{V}\right)\frac{e^2 l^2}{k_B T} \qquad 03$$

onde N é o número de íons portadores de carga móveis contidos num volume V, T é a temperatura absoluta e τ_c é o tempo que os íons levam para saltar uma distância média l.

Os eletrólitos poliméricos estudados neste trabalho apresentam uma condutividade do tipo Arrhenius em todo o intervalo de temperatura, mas com uma mudança de energia de ativação em uma determinada temperatura. Esta mudança corresponde a fusão do POE puro que se encontra presente nos complexos a baixa temperatura. Essa região de baixa temperatura apresenta uma baixa condutividade e uma alta energia de ativação. A altas temperaturas, a condutividade é alta e a energia de ativação é baixa.

Uma das hipóteses aceitas para se explicar a dinâmica dos eletrólitos poliméricos é a proposta por Gibbs *et al*[17,18]. Este modelo descreve o movimento de uma matriz polimérica. Se os íons do complexo polimérico estão fortemente unidos ao polímero, então o movimento iônico estaria correlacionado com o movimento segmentário, no entanto, os íons também podem executar movimentos de translação independentemente dos movimentos da cadeia polimérica.

Foi observado[1,19] por medidas DSC e condutividade, que a condutividade iônica nos eletrólitos poliméricos é uma propriedade da fase amorfa acima de sua temperatura de transição vítrea. O polímero que se encontra na fase amorfa, apresenta uma boa flexibilidade de suas cadeias que resulta numa certa facilidade com que elas podem mudar de conformação para maximizar as interações com os cátions do sal dissociado.

O processo de condução iônica é descrito como uma migração catiônica através da estrutura helicoidal das ligações dos oxigênios, que envolve um processo permanente de solvatação/dessolvatação do cátion pela macromolécula. Esse processo é acompanhado pelos movimentos segmentários do polímero[12].

Para se determinar o número de portadores de carga nos eletrólitos, são utilizadas técnicas que permitem obter os números de transferência iônica $\mathbf{t}^+$ e $\mathbf{t}^-$ correspondentes a fração de corrente transportada pelos cátions e ânions. Estes parâmetros podem ser definidos como $t^+ = \sum i^+ \Big/ \left[\sum i^+ + \sum i^-\right]$ e $t^- = \sum i^- \Big/ \left[\sum i^+ + \sum i^-\right]$, onde a corrente total $i = \sum i^+ + \sum i^-$, é a soma parcial das correntes que se referem a todas as espécies portadoras de carga móveis presentes nos eletrólitos. Geralmente é aceito nas discussões do número de portadores de

cargas, que somente íons simples são móveis de forma a se obter $t^+ = i^+/i$ e $t^- = i^-/i$, onde i^+ e i^- são as correntes parciais das espécies catiônicas e aniônicas respectivamente.

Existem várias técnicas para se determinar os números de transferência iônica $\mathbf{t}^+$ e $\mathbf{t}^-$. Dentre elas destacam-se[14]: 1 - método de Tubandt que se baseia nas leis de Faraday para determinar a variação do peso de um eletrólito nas regiões próximas aos dois eletrodos, causada pela passagem de uma quantidade de corrente conhecida; 2 - f.e.m. induzida pelos eletrólitos nos eletrodos; 3 - método das impedâncias complexas (AC); 4 - método das correntes estacionárias; 5 - medidas de RMN para se determinar os valores do coeficiente de difusão dos íons responsáveis pela condução dos complexos poliméricos.

1.5 Os complexos abordados neste trabalho

O maior obstáculo encontrado no desenvolvimento de baterias baseadas em eletrólitos poliméricos sólidos é a baixa condutividade iônica a temperatura ambiente, a qual se deve a baixa mobilidade das cadeias poliméricas complexadas com o sal de lítio. Este problema tem motivado numerosos grupos de pesquisadores a desenvolver estratégias afim de melhorar tanto a condutividade como também as propriedades mecânicas destes sistemas. Alguns dos métodos que estão sendo utilizados para este fim são: 1 - adicionar um agente plasticizante ao eletrólito polimérico; 2 - adicionar partículas finas (*fillers*) ao eletrólito polimérico, formando um material compósito; 3 - fazer blendas de dois polímeros e 4 - desenvolver novas sínteses poliméricas afim de identificar novas matrizes poliméricas[20].

Aumentos significativos na condutividade iônica tem sido observados em uma série de blendas de eletrólitos poliméricos, entre as quais: **1** - $[PEG_x : POE_{1-x}]_8LiCF_3SO_3$, Kelly *et al*[21] observaram que os complexos com x=0.6 e 0.2 são mais condutivos que o complexo com x=0 no intervalo de temperatura entre 20°C até 130°C. Ele também verificou através de um gráfico de temperatura vs. fração de fase amorfa, que os complexos com x=0.6 e 0.2 são mais amorfos em temperaturas mais baixas que o complexo com x=0, indicando uma diminuição da T_g nessas blendas; **2** - $[0.5POE : 0.5Y]_9LiCF_3SO_3$, Y=POE, poly(ethylene glycol tratado com sal de lítio $LiPEG_{600}$, monomethoxy poly(ethylen glycol) PEGMME, dimethoxy poly(ethylene glycol) PEGDME e poly(ethylene glycol) PEG, Wang *et al* [4] verificaram que em todas as blendas, a T_g se manteve aproximadamente entre -45°C à -50°C, enquanto

que o complexo de referência (Y=POE) mostrou uma T_g em torno de -20°C. Estes autores também observaram um ganho de condutividade à temperatura ambiente das blendas com Y=PEG_{600} (σ=1.8x10^{-5}S/cm) e Y=$LiPEG_{600}$ (σ=1.6x10^{-7}) em relação ao complexo puro com Y=POE (σ=3.2x10^{-8}); **3** - [POE_x : $PPO_{1-x}LiCF_3SO_3$ + 80%Y (Y=0, EC e PC), onde PPO é o poly(propylene oxide), EC e PC são os agentes plasticizantes ethylene carbonate e propylene carbonate respectivamente. Acosta *et al*[13] observaram que as blendas com x=0.8 e Y=0, EC, PC mostraram sempre uma T_g variando entre -55°C até -65°C, enquanto que o complexo puro apresentou uma T_g em torno de -35°C. Estes autores também verificaram altos valores de condutividade iônica à 70°C para a blenda com x=0.8 e Y=0 (σ=2.53x10^{-6}S/cm), que são ainda maiores para as blendas plasticizadas com EC (σ=1.95x10^{-3}S/cm para x=0.8) e PC (σ=9.89x10^{-4}S/cm para x=0.8); **4** - $[POE_x:PES_{1-x}]_{10}LiClO_4$, onde PES é o poly(oligo(oxyethiylene)oxysebacoyl). Kim *et al*[5] observaram que ao aumentar a concentração do PES nas blendas, a T_g diminuía enquanto que a condutividade iônica aumentava. No entanto, estes autores verificaram que altas concentrações do PES pioravam as propriedades mecânicas das blendas. A blenda que melhor apresentou resultados quanto a condutividade iônica e a estabilidade mecânica, foi a com x=0.4 (σ=3.1x10^{-5}S/cm à temperatura ambiente); **5** - [POE : MEEP]LiX_n onde X=BF_4, ClO_4, AsF_6, POE é o poli(óxido de etileno) e MEEP é o poly(bis-methoxyethoxyethoxide)phosphazene. Abraham *et al*[35] também observaram a presença de altos valores de condutividade das blendas em relação ao complexo puro POE-LiX_n. Os valores de condutividade à 60°C nas blendas são comparáveis aos do complexo puro à 100°C; **6** - [PPG : PMMA]$LiCF_3SO_3$, onde PMMA é o poly(methyl methacrylate) e o PPG é o poly(propylene glycol). Mani *et al*[22] que acharam que a

adição de PMMA não afetava significativamente o valor de T_g nem a condutividade iônica; e 7 - blendas formadas pela adição de POE no eletrólito polimérico PVDF-$LiClO_4$, onde o PVDF é o poly(ethylene floride) (Jacob *et al*[20]).

Neste trabalho foi feito um estudo das propriedades dinâmicas de eletrólitos poliméricos preparados a base de POE com o sal de lítio $LiBF_4$. O complexo POE/sal é um sistema que enfoca muita atenção dos pesquisadores devido as suas aplicações em dispositivos eletroquímicos. Na tentativa de melhorar a baixa condutividade iônica desses sistemas à temperatura ambiente, novos sistemas tem sido propostos. Dentre eles, as blendas poliméricas merecem destaque por se mostrarem altamente condutivas (10^{-5} - 10^{-3} S/cm) permitindo uma razoável densidade de corrente e boa compatibilidade química e eletroquímica com o material com que são feitos os eletrodos das baterias recarregáveis de lítio; também mostraram uma boa estabilidade térmica[13]. Nesse sentido, foram preparadas cinco blendas poliméricas utilizando-se o PEG que possuí baixo peso molecular em comparação com o POE, e um complexo puro à base de POE que serviu como referência. Os complexos preparados foram: blendas poliméricas do tipo $[POE_x : PEG_{1-x}]_8LiBF_4$ com x=0.25, 0.37, 0.50, 0.63 e 0.75; e o complexo puro POE_8LiBF_4.

2 Princípios da Ressonância Magnética Nuclear

2.1 Efeito Zeeman

A existência de núcleos atômicos possuidores de momento angular foi sugerida pela primeira vez por Pauli, em 1924. Considerando que o núcleo se encontra praticamente em repouso relativamente ao conjunto do átomo, este momento angular surge de uma espécie de rotação que o núcleo executa em torno do seu eixo. Em particular, o próton apresenta momento angular intrínseco ou momento angular de spin. Pode-se pensar nesses núcleos como se fossem pequenos corpúsculos girando em torno de si mesmos. Como eles possuem cargas elétricas, sua rotação produz o que é denominado de *momento de dipolo magnético* $\vec{\mu}$. Esta é uma grandeza vetorial que expressa a intensidade e a direção do campo magnético produzido por esses núcleos.

Um dos postulados fundamentais da Mecânica Quântica é que o momento angular de spin de uma partícula pode assumir apenas certos valores discretos, ou seja, o momento angular é quantizado. Esta quantização implica a quantização da energia da partícula (núcleo atômico)[23]. Tal como o elétron, o momento angular de spin do próton é caracterizado por um número quântico que para o caso do hidrogênio possuí valor ½. Representa-se aqui pela letra l. Também para o neutron, $l = ½$. O momento angular do spin de uma partícula carregada de massa m e carga q, girando em torno de um ponto (**FIGURA** 6) é dado por

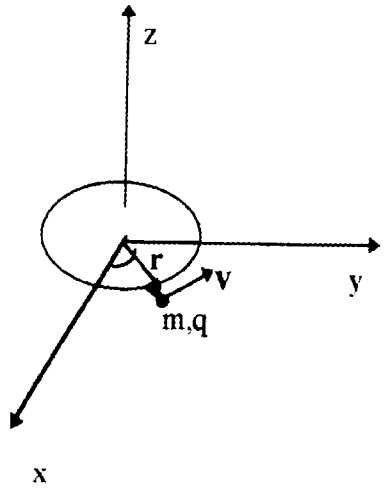

FIGURA 6 - Partícula de massa m e carga q, girando em torno de um ponto.

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m\vec{r} \times \vec{v} = mrv\hat{k} \qquad 04$$

Uma partícula carregada girando, corresponde a uma espira de corrente I que provoca um *momento magnético* - μ ; μ é um vetor de magnitude IA , perpendicular ao plano do loop de corrente

$$|\vec{\mu}| = IA = I\pi r^2 \qquad 05$$

A corrente I que circula uma espira de raio r é dada por

$$I = \frac{q}{T} \qquad 06$$

e T o período é dado por

$$T = \frac{2\pi r}{v} \qquad 07$$

então

$$I = \frac{qv}{2\pi r} \qquad 08$$

Substituindo (08) em (05), têm-se

$$\vec{\mu} = \frac{qvr}{2}\hat{k} \qquad 09$$

Usando o resultado de (04) em (09)

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m}\vec{L} \qquad 10$$

que pode ser escrita como

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{L} \qquad 11$$

A constante de proporcionalidade γ, recebe o nome de *fator giromagnético* do núcleo.

Submetendo o núcleo do átomo de hidrogênio à um campo magnético constante e uniforme (**FIGURA** 7), obtêm-se para a energia de interação entre o momento magnético μ e o campo magnético externo B

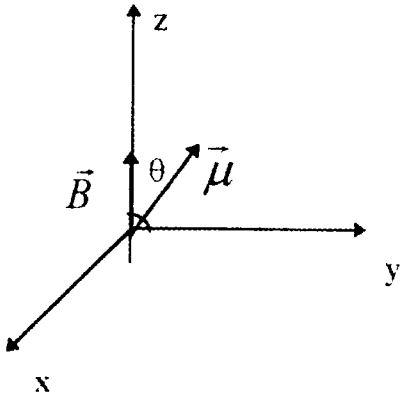

FIGURA 7 - Momento magnético $\vec{\mu}$ de um núcleo submetido a um campo magnético constante e uniforme $\vec{B} = B_0\hat{k}$.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \qquad 12$$

Substituindo μ pela expressão (11) e resolvendo o produto escalar com $\vec{B} = B_0\hat{k}$, chega-se a

$$E = -\gamma B_0 L_z \qquad 13$$

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

onde L_z é a componente **z** do momento angular de spin.

Um postulado fundamental em Mecânica Quântica é o que associa a toda grandeza física observável, um operador correspondente em Mecânica Quântica[24]. Levando em consideração esse postulado, encontra-se o operador *Hamiltoniano* do sistema (ou simplesmente hamiltoniano), substituindo L_z pelo seu operador $\hat{L}_z$ correspondente

$$\hat{H} = -\gamma B_0 \hat{L}_z \qquad 14$$

A equação de Schrödinger independente do tempo, fornece o valor da energia total E (auto-valor), da função ψ (auto-função) que descreve um sistema, quando sobre esta atua o operador hamiltoniano $\hat{H}$.

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \qquad 15$$

Substituindo o valor de $\hat{H}$ pela equação (14)

$$-\gamma B_0 \hat{L}_z|\psi\rangle = E|\psi\rangle \qquad 16$$

A forma com a qual o operador de spin $\hat{L}_z$ atua sobre a auto-função $|\psi\rangle$ é dada por[24]

$$\hat{L}_z|\psi\rangle = m\hbar|\psi\rangle \qquad 17$$

onde

$$m = -l\ ,\ -l+1\ ,\ \ldots\ ,\ l-1\ ,\ l \qquad 18$$

Como resultado dessa hamiltoniana (hamiltoniana Zeeman), encontra-se os possíveis níveis de energia

$$E = -m\hbar\gamma B_0 \overset{(\Delta m = \pm 1)}{\Rightarrow} w_0 = \gamma B_0 \qquad 19$$

onde a frequência angular w_0, obtida da diferença de energias entre níveis sucessivos, é denominada de frequência de *Larmor* .

Para $l = ½$, o número quântico direcional m pode ser - ½ e + ½ , dessa forma, os valores encontrados para a energia de interação magnética, quando se aplica um campo B_0 constante, são dados por

$$\begin{aligned} E_+ &= +\frac{\gamma\hbar B_0}{2} \quad \left(m = -\tfrac{1}{2}\right) \\ E_- &= -\frac{\gamma\hbar B_0}{2} \quad \left(m = +\tfrac{1}{2}\right) \end{aligned} \qquad 20$$

A **FIGURA** 8 mostra a separação dos níveis de energia após a aplicação do campo magnético. Esse efeito é conhecido como "efeito Zeeman".

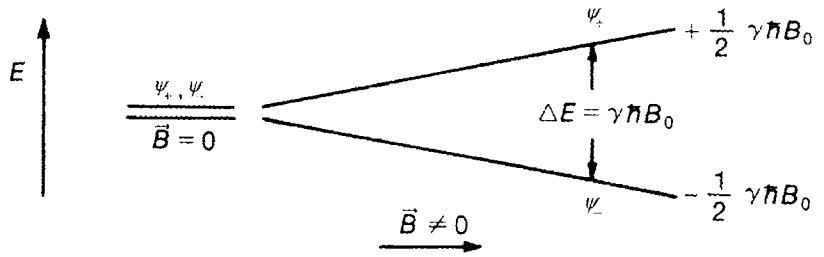

FIGURA 8 - Diagrama de energia[23].

Do ponto de vista da Mecânica Clássica, um momento magnético $\vec{\mu}$ na presença de um campo magnético constante e uniforme $\vec{B} = B_0\hat{k}$, sofre a ação de um torque $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}$ que tende a alinhar o momento na direção do campo. Como o núcleo possuí momento angular, ele irá se comportar como um pequeno giroscópio, e o efeito do torque é o de fazer com que ele execute um movimento de precessão ao redor do eixo do campo[25], com uma frequência dada por (19). A **FIGURA** 9 mostra esse movimento de precessão.

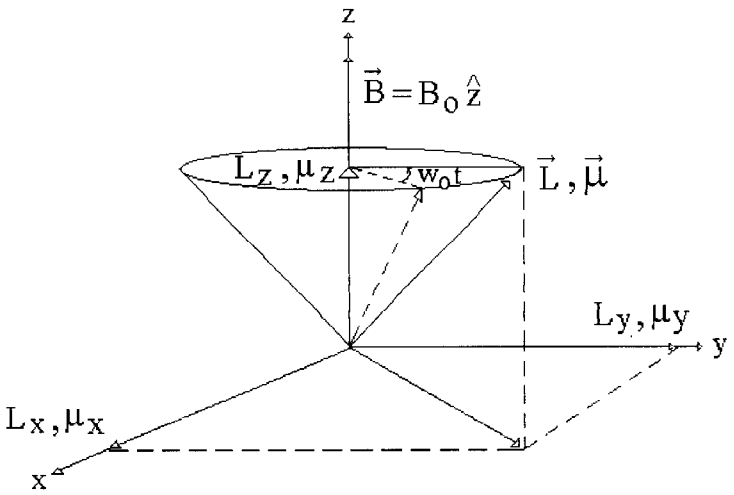

FIGURA 9 - Precessão do momento magnético nuclear em torno de um campo magnético estático.

Em uma amostra real, normalmente se encontram 10^{23} núcleos atômicos precessionando em torno do campo magnético aplicado. Os núcleos com m = + ½ possuem menor energia, e precessionam a favor do campo, enquanto que os núcleos com m = - ½ possuem maior energia e precessionam na direção oposta ao campo magnético externo. Estas populações serão denominadas N^- e N^+ respectivamente.

De acordo com uma lei de distribuição de Boltzman da Mecânica Estatística, têm-se que

$$\frac{N^+}{N^-} = \exp\frac{\Delta E}{k_B T} \qquad 21$$

onde k_B é a constante de Boltzman, T a temperatura e ΔE é a diferença de energia entre os dois estados sucessivos de spin

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \qquad 22$$

Para uma amostra que contêm átomos de hidrogênio com fator giromagnético γ_H = 42.394 MHz/T , à temperatura ambiente e sob um campo magnético da ordem de 1T, obtêm-se para equação (21), $N^- = 1.000007N^+$. Como $N^- + N^+ = 6.02 \times 10^{23}$, então o número de "spins" (deve-se entender por spin ou spin nuclear, todo núcleo atômico que executar um movimento de rotação em torno de seu eixo, produzindo um momento magnético μ) precessionando no sentido oposto ao campo é $N^+ = 3.0099894 \times 10^{23}$, e o número de spins precessionando a favor é $N^- = 3.0100116 \times 10^{23}$. Desta forma a diferença de população entre os dois níveis com relação ao número total de spins ($\Delta N/N$) é da ordem de partes por milhão (ppm). Este ligeiro excesso de spins precessionando a favor do campo magnético (spins nucleares com menor energia) irá produzir uma magnetização resultante de equilíbrio $\vec{M}_0$ conforme indicado pela **FIGURA** 10.

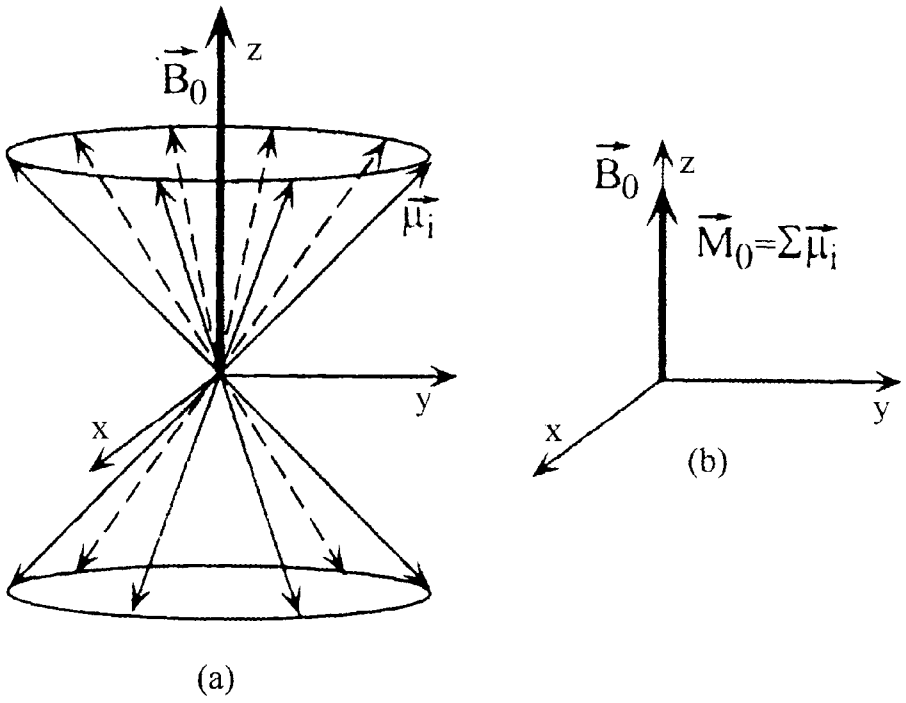

FIGURA 10 - Magnetização $\vec{M}_0$ resultante do ligeiro excesso de momentos magnéticos $\vec{\mu}_i$.

2.2 Condição de Bohr

A condição de Bohr se refere às transições de spin entre os níveis sucessivos de energia Zeeman[23]

$$\Delta E = h\nu \qquad 23$$

Utilizando o resultado de (22) em (23)

$$\gamma\hbar B_0 = h\nu \qquad 24$$

Esta é a relação entre o campo magnético B_0 e a frequência das radiações eletromagnéticas capazes de estimular as transições entre estados de spin consecutivos ($\Delta m = \pm 1$) . Para um caso mais geral em que se utilizam campos magnéticos da ordem de dezenas a centenas de Kgauss, e γ da ordem de 10^7 - 10^8 rad/Ts, os valores de ν são da ordem de dezenas ou centenas de megahertz (ν se encontra na faixa de radiofrequência).

Um campo magnético rotante, $\vec{B}_1$, que varie periodicamente com uma frequência ν na faixa de radiofrequência, poderá produzir transições de spin entre os níveis de energia, levando a magnetização a um estado fora do equilíbrio térmico. Este fenômeno é conhecido como *Ressonância Magnética Nuclear* .

2.3 Interação entre o campo magnético rotante e os spins nucleares

Os momentos magnéticos nucleares $\vec{\mu}$ não possuem uma orientação fixa em relação à direção do campo aplicado $\vec{B} = B_0\hat{k}$, como a **FIGURA** 10 poderia sugerir. O momento angular $\vec{L}$ e, portanto, $\vec{\mu}$ só pode ser determinado em grandeza através da sua projeção sobre a direção de $\vec{B}$ (direção z). Já as componentes L_x e L_y do momento angular, não são "constantes do movimento". Em mecânica quântica isto significa dizer que os operadores associados as observáveis L_x e L_y não comutam com

a hamiltoniana do sistema, dessa forma não se pode determinar simultaneamente auto-funções para os operadores $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{L}_x, \hat{L}_y$ e $\hat{H}$[26].

Do ponto de vista da mecânica clássica, considerar L_x e L_y e, portanto, μ_x e μ_y como não sendo constantes de movimento, é equivalente a dizer que o vetor $\vec{\mu}$ executa um movimento de precessão em torno de $\vec{B}$ (**FIGURA** 9). Portanto μ_x e μ_y variam periodicamente, o que justifica a possibilidade de interação de $\vec{\mu}$ com o campo magnético oscilatório $\vec{B}_1$, desde que este tenha componentes no plano x-y, ou seja, $\vec{B}_1$ deve ser um campo rotativo no plano x-y. Normalmente se utiliza em experimentos de RMN para se obter o campo $\vec{B}_1$, uma oscilação linear que pode ser considerada como a superposição de duas rotações em sentidos opostos[23]. A **FIGURA** 11 mostra o vetor oscilatório $2\vec{B}_1 \cos wt$ na direção de x. Este é equivalente a soma de dois vetores rotativos de módulo B_1 girando no plano x-y com velocidades angulares w e $-w$.

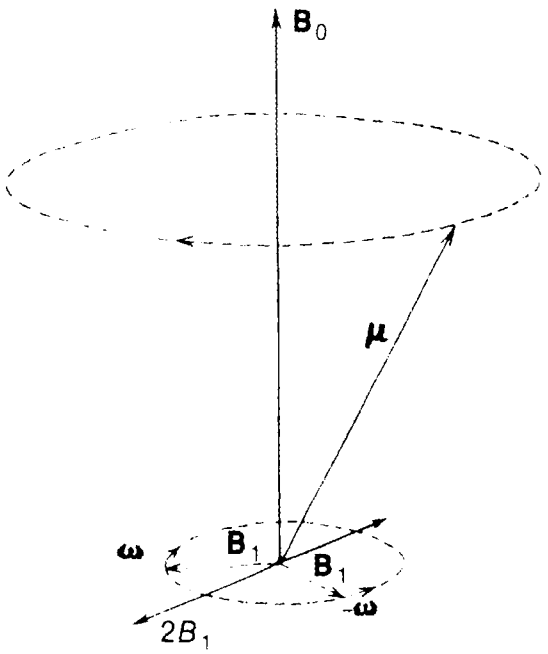

FIGURA 11 - Decomposição do vetor campo magnético oscilatório $2\vec{B}_1 \cos wt$ na direção x em dois vetores rotativos de intensidade $\vec{B}_1$ [23].

O vetor $\vec{B}_1$ de velocidade angular -*w* nunca se encontrará em fase com $\vec{\mu}$ em seu movimento de precessão, pelo fato de girar no sentido oposto a $\vec{\mu}$. Para o outro vetor $\vec{B}_1$, basta que $w = w_0$ para que ocorra a condição de ressonância entre $\vec{\mu}$ e $\vec{B}_1$.

O efeito desse campo magnético $\vec{B}_1$ de velocidade angular *w*, é o de produzir um torque sobre $\vec{\mu}$ que tende a alterar o ângulo θ entre $\vec{\mu}$ e $\vec{B}$

$$\vec{\tau}_1 = \vec{\mu} \times \vec{H}_1 \qquad 25$$

A **FIGURA** 12 mostra a orientação da força que atua sobre $\vec{\mu}$ para o caso de $\vec{B}_1$ ser perpendicular ao plano definido pelas direções de $\vec{\mu}$ e $\vec{B}$.

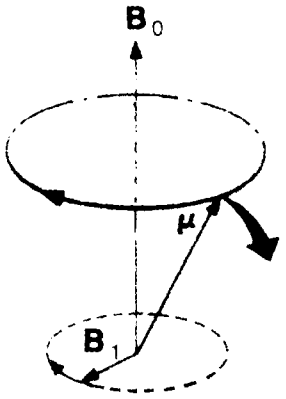

FIGURA 12 - Atuação do campo rotante $\vec{B}_1$ na orientação de $\vec{\mu}$ quando aquele é perpendicular ao plano definido pelas direções de $\vec{\mu}$ e $\vec{B} = B_0\hat{k}$.

Do ponto de vista da mecânica quântica, o campo magnético rotante $\vec{B}_1$ é considerado como uma perturbação ($B_1 << B_0$) que irá se somar a hamiltoniana total do sistema.

Levando em consideração o fato de que spins nucleares podem ocupar estados com maior ou menor energia, a probabilidade de ocorrer transições entre eles irá depender das funções de onda ψ_+ e ψ_- que os determinam, e do operador hamiltoniano $\hat{H}_1(t)$ dependente do tempo correspondente a perturbação provocada por $\vec{B}_1$. O hamiltoniano perturbativo $\hat{H}_1(t)$ é dado por

$$\hat{H}_1(t) = -\vec{\mu} \cdot 2\vec{B}_1 \cos(wt) \qquad 26$$

como $\vec{B}_1$ é uma oscilação linear na direção x

$$\hat{H}_1(t) = -2\mu_x B_1 \cos(wt) \qquad 27$$

usando o resultado (11)

$$\hat{H}_1(t) = -2\gamma B_1 \hat{L}_x \cos(wt) \qquad 28$$

Assim, a probabilidade de ocorrer a transição de spins entre os dois estados, é dada por

$$P \propto \left| \langle \psi_+ | \hat{H}_1(t) | \psi_- \rangle \right|^2 \qquad 29$$

Utilizando (28) em (29), encontra-se a seguinte probabilidade de transição

$$P \propto \gamma^2 B_1^2 \left| \langle \psi_+ | \hat{L}_x | \psi_- \rangle \right|^2 \qquad 30$$

Nota-se que a probabilidade é tanto maior, quanto maior for o fator giromagnético e o campo magnético rotante perturbador $\vec{B}_1$. O operador $\hat{L}_x$ (assim

como $\hat{L}_y$) é expresso pelos operadores levantamento $\hat{L}_+$ e abaixamento $\hat{L}_-$. Dessa forma a integral

$$\langle \psi_+ | \hat{L}_x | \psi_- \rangle \qquad 31$$

só não se anula se ψ_+ e ψ_- diferirem de 1 no correspondente número quântico magnético *m*. Assim, a regra de seleção para as transições de spin nuclear torna-se

$$\Delta m = \pm 1 \qquad 32$$

2.4 Precessão da magnetização - origem do sinal de RMN

Conforme mencionado na seção 2.1, ao se aplicar um campo magnético constante, $\vec{B} = B_0 \hat{k}$, este irá produzir uma diferença entre as populações de spin nuclear nos estados ψ_+ e ψ_- determinando um momento magnético total, ou uma *magnetização* resultante de equilíbrio $\vec{M}_0$. Esta magnetização dada por (33) está ilustrada na **FIGURA** 13.

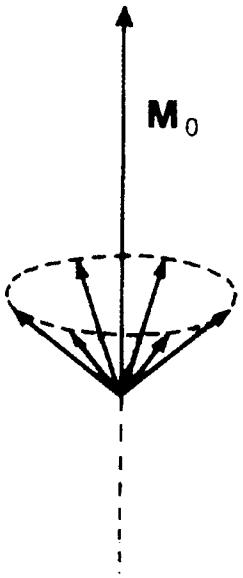

FIGURA 13 - Magnetização líquida resultante do ligeiro excesso de spins no estado ψ_+ [23].

$$\vec{M}_0 = \frac{1}{V}\sum_i \vec{\mu}_i \qquad 33$$

$\vec{M}_0$ se alinha na direção de $\vec{B} = B_0\hat{k}$ devido a uma distribuição aleatória dos vetores $\vec{\mu}$ que precessionam em torno de $\vec{B}$. Para retirar a magnetização do seu estado de equilíbrio, aplica-se o campo rotativo $\vec{B}_1$ na frequência de Larmor para que este altere a distribuição dos momentos magnéticos (spins nucleares). Isto equivale do ponto de vista da mecânica quântica, a promover transições $\psi_+ \rightarrow \psi_-$ e $\psi_- \rightarrow \psi_+$, em maior número estas.

O torque resultante da aplicação de $\vec{B}_1$, dados por (25), além de promover a transição de spins nucleares entre os estados ψ_+ e ψ_- , também tendem a agrupar os vetores $\vec{\mu}$ em semicones, conforme mostrado na **FIGURA** 14.

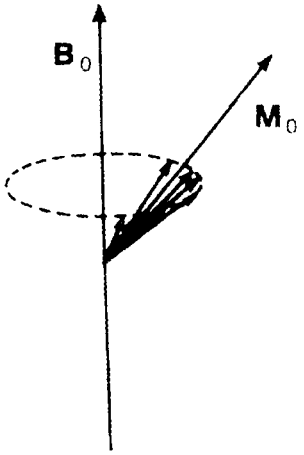

FIGURA 14 - Agrupamento de momentos magnéticos nucleares do estado ψ_+ devido a atuação do campo rotativo $\vec{B}_1$ [23].

Como resultado, a magnetização resultante $\vec{M}$ (fora do equilíbrio) diminui em módulo devido à diminuição do excesso de spins nucleares entre os dois estados, e se desloca da direção z de um certo ângulo θ. Como $\vec{B}_1$ roda em torno de $\vec{B} = B_0\hat{k}$ na frequência de Larmor (condição para que ocorra ressonância), $\vec{M}$ irá descrever um movimento de precessão em torno de $\vec{B}_0$, com a mesma frequência. A **FIGURA** 15 mostra a evolução da magnetização no sistema de coordenadas fixo do laboratório e num suposto sistema de coordenadas onde os eixos **x** e **y** giram em torno do eixo **z** na frequência de Larmor. Este novo sistema é denominado de *sistema girante de coordenadas* **x'** , **y'** e **z'** onde **z'** coincide com o eixo **z** do sistema fixo do laboratório.

FSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

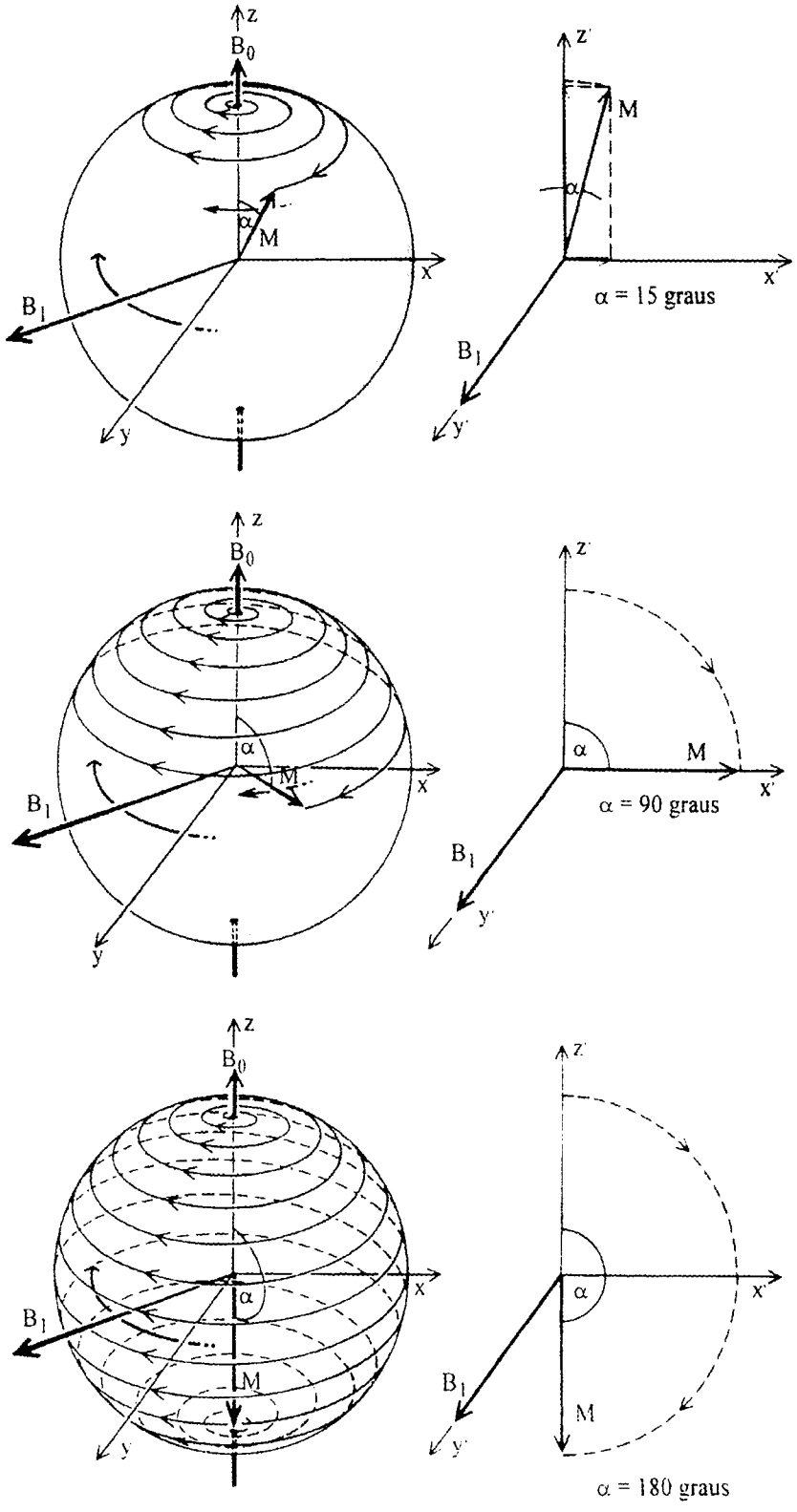

FIGURA 15 - Evolução temporal da magnetização no sistema fixo do laboratório (esquerda) e no sistema de coordenadas girantes (direita), para pulsos de 15° , 90° e 180° .

O ângulo que a magnetização forma com o eixo **z**, irá depender, entre outros fatores, do tempo de aplicação de $\vec{B}_1$ (como já foi discutido na seção 2.2, $\vec{B}_1$ se encontra na faixa de radiofrequência). É comum dizer que se aplicam "pulsos" de RF. O ângulo θ é dado por

$$\theta = \gamma B_1 T_p \qquad 34$$

onde T_p é o tempo de duração de um pulso, γ a constante giromagnética do núcleo e B_1 a intensidade do campo magnético de RF. Os ângulos θ mais utilizados são $\pi/2$ e π , que levam a magnetização para o plano x-y ou invertem sua orientação original. Usualmente se utilizam campos de RF da ordem de 1G o que determina uma duração para os pulsos que variam da ordem de unidades a dezenas de microsegundos.

Em um espectrômetro de RMN, a bobina que produz os pulsos de RF é a mesma utilizada para a detecção do sinal.

Ao se aplicar um pulso de RF que gira a magnetização (por exemplo) de um ângulo de 90° com o eixo z (pulso $\pi/2$), esta passará a precessionar no plano x-y na frequência de Larmor, possibilitando obter na própria bobina que gerou o pulso, e que se encontra paralela ao plano x-y, uma tensão induzida por essa magnetização. A força eletromotriz induzida nos terminais da bobina, segundo a Lei de Faraday, é dada por

$$V(t) = A\cos w_0 t \qquad 35$$

onde A é uma constante diretamente proporcional ao valor da magnetização de equilíbrio e w_0 a frequência de ressonância de Larmor. Este sinal é denominado **FID** (*Free Induction Decay*).

Outros pulsos também poderão produzir sinais FID, no entanto a intensidade destes sinais induzidos serão menores que os sinais induzidos pelo pulso $\pi/2$ que produz a maior magnetização transversal possível.

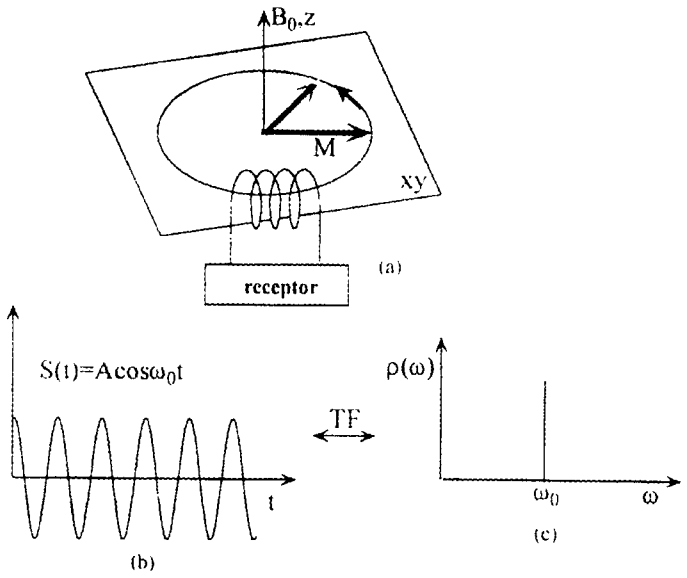

FIGURA 16 - (a) Precessão da magnetização nuclear induzindo uma d.d.p. oscilatória na bobina que envolve a amostra. (b) d.d.p. oscilatória e (c) sua respectiva transformada de Fourier.

Um sinal de RMN (FID) é representado pela sua transformada de Fourier (TF), em que se grafica a intensidade do sinal proporcional ao número de spins que

formaram a magnetização, em função da frequência. A TF de um FID é denominada *espectro de ressonância*.

2.5 Motional Narrowing

Considerando um par de núcleos portadores de um spin nuclear separados por uma distância dada. A interação dominante entre eles é do tipo dipolo-dipolo. Quando estes átomos se deslocam, seus movimentos (de rotação ou de translação), modulam esta interação dipolar magnética.

Quando as flutuações do campo local (campo magnético criado em determinado spin, pelo conjunto dos outros spins) se tornam muito rápidas, o spin observará somente o seu valor médio. A interação dipolar que ele sente também será dependente do tempo, o que é uma fonte de um mecanismo de relaxação muito eficaz, provocando assim um *estreitamento* na linha (ou espectro) de ressonância em uma certa temperatura. Este afinamento da linha de ressonância deve-se ao fato de o campo local, visto por cada spin, flutuar rapidamente devido ao movimento. Somente se observará seu valor médio que é menor que seu valor instantâneo. A evolução da forma de linha durante o processo de estreitamento, pode ser obtida semi-qualitativamente, independentemente de qualquer modelo de movimento ou difusão. Este processo de estreitamento da linha de ressonância é denominado "Motional Narrowing" (estreitamento causado pelo movimento).

2.6 Função Densidade Espectral

Considerando um par de spins bem afastados um do outro. Quando este par se aproxima até uma distância internuclear, aparecerá uma energia de interação que deve ser constante para essa dada configuração. Se esta energia de interação for feita dependente do tempo devido aos movimentos randômicos (aleatórios) dos spins, ela estará distribuída em frequência e no tempo. A dependência com a frequência é chamada de *Densidade Espectral - J(w)* e a razão da relaxação spin-rêde $1/T_1$ está diretamente relacionada com o valor desta função na frequência de Larmor dos núcleos. Por outro lado, a dependência com o tempo dessa energia de interação é chamada de *Função de Correlação - G(t)*. Esta função caracteriza as flutuações de campos locais sentidos pelos núcleos e que são responsáveis pela relaxação magnética nuclear.

As duas funções apresentadas serão definidas matematicamente na seção 2.7.3 que trata da teoria das perturbações para a relaxação.

2.7 Relaxação Magnética Nuclear

O fenômeno da relaxação entre níveis de energia é comum na espectroscopia. A relaxação que ocorre entre níveis de energia nuclear é muito lenta (da ordem de segundos) quando comparada com a relaxação entre níveis vibracionais ou rotacionais da espectroscopia vibracional ou rotacional (tempos de relaxação da ordem de 10^{-6} ou 10^{-9}).

Como já foi dito, quando os núcleos estão se movimentando, eles causam flutuações nos campos magnéticos locais. Considerando um dado núcleo e seu momento magnético precessionando em torno do campo aplicado $\vec{B} = B_0\hat{k}$, ele experimentará também o efeito da flutuação de campo provocada pelo movimento dos núcleos vizinhos. Quando estas flutuações ocorrem na frequência de precessão de Larmor w_o, elas induzem transições entre os níveis de energia.

Pode-se concluir que a relaxação nuclear consiste então em transições de spin nuclear estimuladas por campos magnéticos que possuem uma dependência aleatória do tempo, na frequência de Larmor.

2.7.1 Tempos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2)

Sabe-se da seção 2.1 que ao se aplicar um campo magnético constante $\vec{B} = B_0\hat{k}$, este irá promover uma pequena diferença entre a população de spins nucleares precessionando a favor do campo (spins com menor energia - estado ψ_-) e contra o campo (spins com maior energia - estado ψ_+). Essa diferença entre as populações é responsável por uma magnetização resultante de equilíbrio $\vec{M}_0$ segundo o eixo **z** (alinhada com $\vec{B} = B_0\hat{k}$). Nesta situação de equilíbrio térmico tem-se que $M_z = M_o$ e $M_x = M_y = 0$. Quando se aplica o campo rotante $\vec{B}_1$, a situação de equilíbrio é desfeita, ou seja, $\vec{M} \neq \vec{M}_0$. Seguem-se então os fenômenos da relaxação que tendem a restaurar a situação de equilíbrio inicial.

Considerando que as componentes M_x , M_y e M_z tendem de forma exponencial para seus respectivos valores de equilíbrio, chega-se as seguintes equações

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \qquad 36$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \qquad 37$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \qquad 38$$

Como T_1 está relacionado com a componente **z** da magnetização, este é denominado de *tempo de relaxação longitudinal*. Em oposição, T_2 chama-se *tempo de relaxação transversal* por estar relacionado com as componentes **x** e **y** da magnetização.

Para que M_z volte a seu estado de equilíbrio térmico, o excesso de energia adquirido pelo sistema de spins após a aplicação de $\vec{B}_1$ deve ser transferida para outros graus de liberdade do meio que por razões históricas costuma-se denominar por rede. Por esse motivo T_1 também se chama *tempo de relaxação spin-rede*.

Em contrapartida, para que M_x e M_y recuperem o estado de equilíbrio não é necessário transferência de energia, bastando apenas que o excesso de spins responsáveis por $\vec{M}$ passem a ter uma distribuição aleatória. Essa perda de coerência no alinhamento dos spins pode ser resultado da não homogeneidade do campo magnético $\vec{B} = B_0\hat{k}$ ou, em muitos casos, fruto da interação direta entre spins

nucleares (interação dipolar). Por essa razão, também chama-se T_2 como *tempo de relaxação spin-spin*.

2.7.2 Equações de Bloch

Os processos de relaxação longitudinal e transversal são melhores apresentados através das equações fenomenológicas de Bloch, inicialmente propostas com o fim de descreverem classicamente a evolução temporal das componentes da magnetização.

A forma pela qual a magnetização $\vec{M}$ varia no tempo quando se aplicam os campos $\vec{B} = B_0\hat{k}$ e $\vec{B}_1$, é dada por

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\left(\vec{M} \times \vec{B}_T\right) \qquad 39$$

onde

$$\vec{B}_T = \vec{B} + \vec{B}_1 \qquad 40$$

Levando em consideração as componentes de $\vec{B} = B_0\hat{k}$ e $\vec{B}_1$ diferentes de zero, encontra-se para as componentes de $\vec{B}_T$ os seguintes resultados

$$\begin{aligned} B_z &= B_0 \\ B_y &= -B_1 \operatorname{sen} wt \\ B_x &= B_1 \cos wt \end{aligned} \qquad 41$$

de onde vem

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma\left(M_y B_0 + M_z B_1 \operatorname{sen} wt\right) \qquad 42$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma\left(M_z B_1 \cos wt - M_x B_0\right) \qquad 43$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma\left(M_x B_1 \operatorname{sen} wt + M_y B_1 \cos wt\right) \qquad 44$$

A variação total da magnetização é obtida associando-se as equações 37 e 42, 38 e 43, 36 e 44

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma\left(M_y B_0 + M_z B_1 \operatorname{sen} wt\right) - \frac{M_x}{T_2} \qquad 45$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma\left(M_z B_1 \cos wt - M_x B_0\right) - \frac{M_y}{T_2} \qquad 46$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma\left(M_x B_1 \operatorname{sen} wt + M_z B_1 \cos wt\right) - \frac{\left(M_z - M_0\right)}{T_1} \qquad 47$$

conhecidas como *equações de Bloch*.

2.7.3 Teoria das perturbações para a relaxação - modelo de dois níveis

Sabe-se da seção 2.6 que núcleos em uma amostra tem seu campo local modificado devido a movimentação do conjunto de núcleos vizinhos. Supondo que esses movimentos moleculares são do tipo brownianos (como por exemplo os movimentos das moléculas presentes num líquido), o campo local sentido pelos núcleos possuirá uma dependência aleatória no tempo.

Considerando o caso simples dum sistema de spins isolados (prótons da molécula de água por exemplo), sujeitos a um campo local dependente aleatoriamente no tempo, pode-se utilizar a teoria de *Bloembergen*, *Purcell* e *Pound* (modelo BPP), que se baseia na teoria das perturbações dependentes do tempo, para se calcular as probabilidades de transições de spin nuclear estimuladas por esse campo local aleatório.

O hamiltoniano de spin para um próton isolado, dado por (14), corresponde a energia Zeeman. Na presença de um campo local, gera-se um potencial aleatório perturbador, $V(t)$, que se inclui no hamiltoniano total.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V(t) \qquad 48$$

Este hamiltoniano terá elementos matriciais diagonais e não diagonais, sendo que existe uma relação importante entre estes elementos matriciais e os tempos de relaxação.

Sendo ψ_+ e ψ_- os estados de spin dos prótons com energia E_+ e E_- perturbados pelo potencial *V(t)* dado por

$$V(t) = V^0 f(t) \qquad 49$$

onde V^o é a amplitude r.m.s. média do potencial e *f(t)* é um fator numérico que mede a intensidade de V^o para diferentes tempos, possuindo média nula e raíz média quadrada unitária.

Os elementos diagonais da matriz perturbação correspondentes a V_{++} e V_{--} causam flutuações dependentes do tempo nas energias E_+ e E_-, enquanto que os elementos fora da diagonal V_{+-} e V_{-+} induzem transições entre eles.

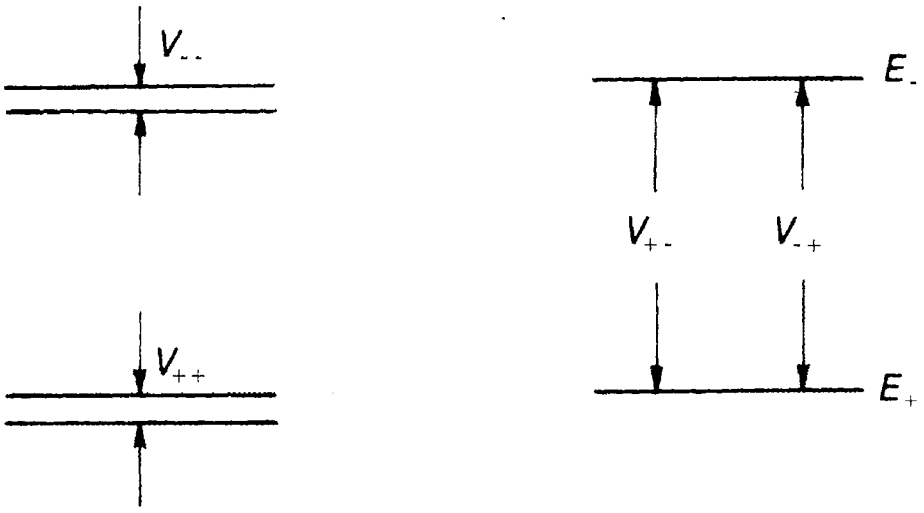

FIGURA 17 - Sistema de dois níveis de energia E_+ e E_- modulados (alargado) pelas perturbações V_{++} e V_{--}, e com as transições induzidas por V_{+-} e V_{-+}[23].

A equação de Schrodinger dependente do tempo

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi \qquad 50$$

tem a seguinte solução

$$\Psi=C_{+}(t)\psi_{+}\,e^{-\frac{iE_{+}t}{\hbar}}+C_{-}(t)\psi_{-}\,e^{-\frac{iE_{-}t}{\hbar}} \qquad 51$$

Utilizando a representação matricial, pode-se substituir a equação (51) na equação (50), e encontrar as seguintes relações entre os coeficientes C_{+} e C_{-}

$$i\hbar\frac{\partial C_{+}}{\partial t}=f(t)\,e^{\frac{i(E_{+}-E_{-})t}{\hbar}}\,V_{+-}C_{-} \qquad 52$$

$$i\hbar\frac{\partial C_{-}}{\partial t}=f(t)\,e^{\frac{i(E_{-}-E_{+})t}{\hbar}}\,V_{-+}C_{+} \qquad 53$$

Supondo que em t=0 o sistema se encontra no estado ψ_{+}, então

$$C_{+}(0)=1 \qquad \text{e} \qquad C_{-}(0)=0 \qquad 54$$

Integrando a equação (53) num intervalo de 0 até T, usando (54), obtém-se a correção em primeira ordem para C_{-}

$$C_-(T) = -\frac{i}{\hbar} V_{-+} \int_0^T f(t).e^{i(E_- - E_+)t/\hbar} dt \qquad 55$$

A probabilidade para o sistema sofrer uma transição do estado em que se encontra, ψ_+, para o estado ψ_-, é dada por $|C_-(t)|^2$, então

$$P_{+\to-} = \frac{|V_{+-}|^2}{\hbar^2} \int_0^T dt_1 \int_0^T f(t_1) f(t_2) e^{\frac{i}{\hbar}(E_- - E_+)(t_1 - t_2)} dt_2 \qquad 56$$

mudando as variáveis $t_1 = t + \tau$ e $t_2 = t$ em (56), chega-se a

$$P_{+\to-} = \frac{|V_{+-}|^2}{\hbar^2} \int_0^T dt \int_{-t}^{T-t} f(t+\tau) f(t) e^{\frac{i}{\hbar}(E_- - E_+)\tau} d\tau \qquad 57$$

Como neste caso *f(t)* é uma função aleatória de média nula e que flutua muitas vezes no intervalo de tempo t, sua média estatística, dada por

$$G(\tau) = \overline{f(t+\tau) f(t)} = \lim_{T\to\infty} \int_0^T f(t+\tau) f(t) dt \qquad 58$$

possui um valor definido, independente do tempo t. $G(\tau)$ é a *função de autocorrelação* ou simplesmente *função de correlação.*

A função *densidade espectral J(w)* (também conhecida como *espectro de potência*), é definida como sendo a transformada de Fourier de $G(\tau)$ para um $T \to \infty$

$$J(w) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau)\, e^{iw\tau} d\tau \qquad 59$$

Pode-se supor que *f(t)* , através da equação (49), está relacionada com o movimento browniano da molécula de água, e embora $f(t+\tau)f(t)$ difira para cada molécula e cada valor de t , em média $G(\tau)$ é o mesmo para todas as moléculas e independe do tempo, dessa forma a probabilidade de transição dada por (57) é constante ($P_{+\to -} = P_{+-}$) e igual a

$$P_{+-} = \frac{1}{\hbar^2} \left|\overline{V_{+-}(t)}\right|^2 J(w_0) \qquad 60$$

onde $\hbar w_0 = \left(E_- - E_+\right)$.

A função de correlação pode ser interpretada como uma *função memória*, ou seja, ela mede durante quanto tempo uma dada propriedade do sistema persiste até ser anulada pelos movimentos macroscópicos das moléculas vizinhas.

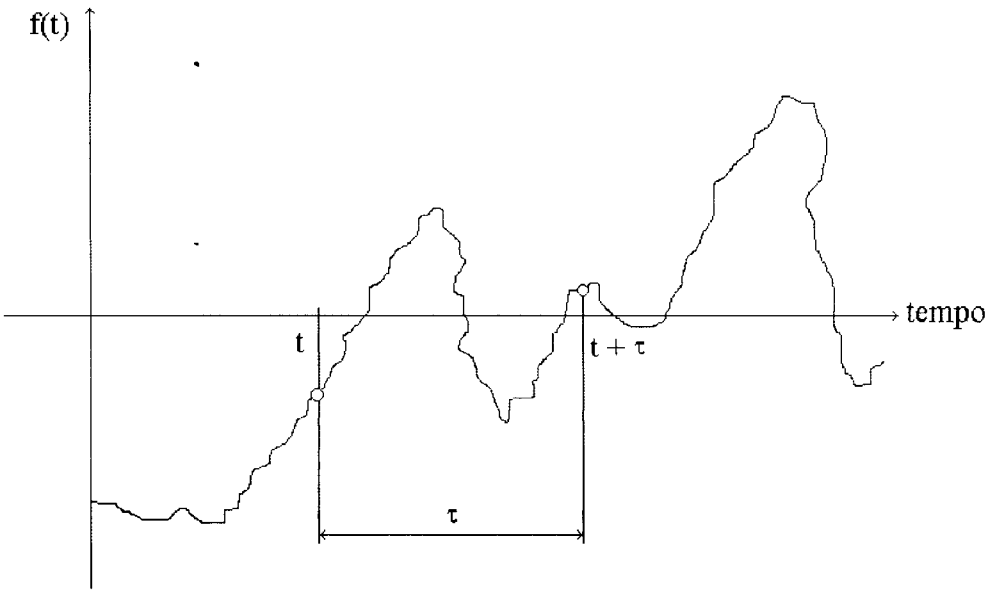

FIGURA 18 - Construção de uma função de autocorrelação para uma função aleatória f(t).

$G(\tau)$ é grande para τ pequeno e enfraquece até se anular quando τ aumenta. Freqüentemente, $G(\tau)$ se comporta como uma exponencial decrescente com um tempo de decaimento τ_c

$$G(\tau) = e^{-\tau/\tau_c} \qquad 61$$

onde τ_c é chamado de tempo de correlação. Este é o tempo tomado por uma flutuação típica que vai enfraquecendo até se anular. Em geral $G(\tau)$ é uma função real.

Lembrando que o espectro de potência da função *f(t)* é definido como a transformada de Fourier da função de correlação, então para $G(\tau)$ dado por (61) tem-se que

$$J(w) = \frac{2\tau_c}{1 + w^2\tau_c^2} \quad . \qquad 62$$

e, obtém-se para a probabilidade de transição a seguinte expressão

$$P_{+-} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\overline{V_{+-}(t)}\right|^2 \frac{2\tau_c}{1 + w_0^2\tau_c^2} \qquad 63$$

A **FIGURA** 19 mostra a dependência em frequência da função densidade espectral *J(w)* para alguns valores do tempo de correlação τ_c . Nesta figura considera-se a dependência com a frequência da função *J(w)* para vários valores do τ_c , curtos ($w_0\tau_c << 1$), intermediários ($w_0\tau_c \approx 1$), e longos ($w_0\tau_c >> 1$). Deve-se notar que a área sob as curvas para cada um dos casos permanece sempre constante $\left(\int_0^\infty J(w)dw = \pi/2\right)$ o que implica que uma variação do τ_c não altera a potência total dos movimentos moleculares, apenas varia a sua distribuição de frequências no intervalo $-1/\tau_c$ a $1/\tau_c$, em outras palavras, a energia de interação entre os spins é modulada pelo movimento.

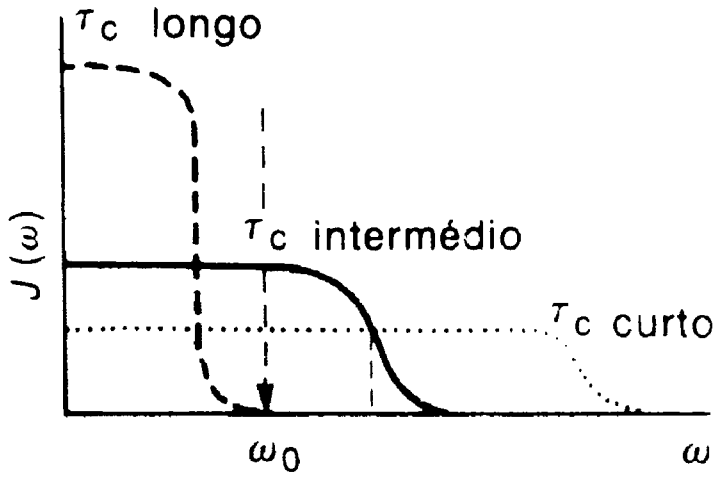

FIGURA 19 - Função densidade espectral lorentziana *J(w)* versus *w*, para vários valores do tempo de correlação τ_c ; τ_c longo ($w_0\tau_c \cong 10^{13}$), τ_c intermediário ($w_0\tau_c \cong 1$) e τ_c curto ($w_0\tau_c \cong 10^{-3}$)[23].

Para o caso de se considerar uma frequência fixa w_0 (frequência de ressonância onde é realizada a experiência de RMN), a função *J(w)* apresentará inicialmente valores pequenos (τ_c longo), que se tornarão maiores a medida que o τ_c diminui, atingindo um máximo em τ_c intermediário ($w_0\tau_c \approx 1$). Em seguida, estes valores novamente voltarão a se tornar pequenos (τ_c curto). Este comportamento da função *J(w)*, apresentando um máximo, descreve a forma pela qual o tempo (ou a taxa) de relaxação spin-rede (T_1) varia em função do τ_c, que por sua vez depende da temperatura como será discutido mais adiante.

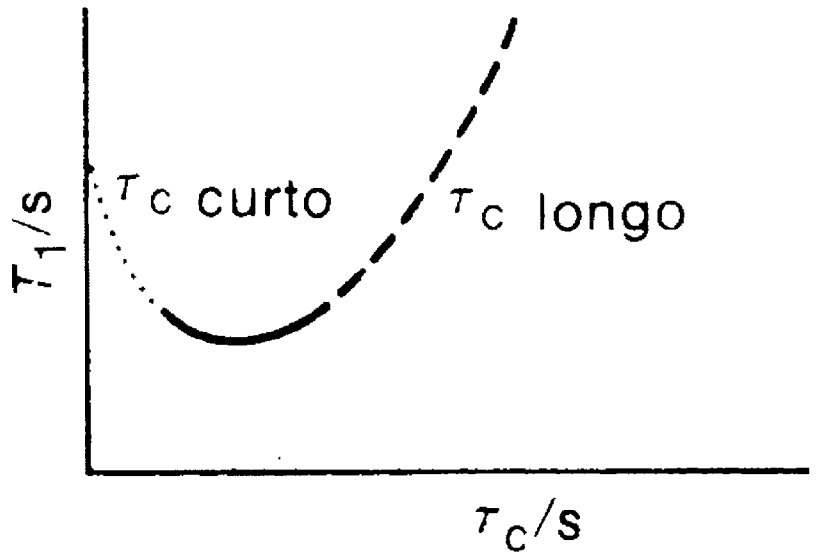

FIGURA 20 - Variação de T_1 com τ_c.

Deve-se notar notar a correspondência entre as linhas cheias, ponteadas e tracejadas nos gráficos da **FIGURA** 19 e **FIGURA** 20.

2.7.4 Cálculo de T_1 e T_2 para spin ½

Considerando um próton com spin ½ sob a influência de um campo magnético estático $\vec{B} = B_0\hat{k}$, perturbado por campos magnéticos locais aleatórios $H^*(t)$ gerados de movimentos brownianos. Supondo que $H^*(t)$ tenha valor médio nulo (possuí as componentes H_x^*, H_y^* e H_z^* não correlacionadas) e apresenta flutuações com um

tempo de correlação característico τ_c , então pode-se escrever a perturbação $V(t)$ em termos desse campo local $H^*(t)$ que atua sobre o dipolo $\vec{\mu} = \gamma\vec{L}$ como

$$V(t) = -\gamma\vec{L}\cdot\vec{H}^*(t) = -\gamma\sum_q L_q H_q^*(t) \qquad 64$$

ou representada na forma matricial como

$$V(t) = \begin{bmatrix} V_{++} & V_{+-} \\ V_{-+} & V_{--} \end{bmatrix} \qquad 65$$

Executando a somatória de (64) obtém-se

$$V(t) = -\gamma\left(L_x H_x^* + L_y H_y^* + L_z H_z^*\right) \qquad 66$$

Os operadores $\hat{L}_x$ e $\hat{L}_y$ são dados através dos operadores subida e descida ($\hat{L}_+$ e $\hat{L}_-$) da seguinte forma

$$\hat{L}_x = \frac{\hat{L}_+ + \hat{L}_-}{2} \qquad 67$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hat{L}_+ - \hat{L}_-}{2i} \qquad 68$$

A forma com que os operadores $\hat{L}_+$ e $\hat{L}_-$ atuam em uma auto-função é dada por[26]

$$\hat{L}_\pm |l,m\rangle = \hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm1)}\,|l,m\pm1\rangle \qquad 69$$

As únicas auto-funções neste sistema são: ψ_+ , spins com maior energia e ψ_- , spins com menor energia. Utilizando estas auto-funções (ortonormalizadas) e os operadores $\hat{L}_x, \hat{L}_y$ e $\hat{L}_z$ na equação da perturbação *V(t)*, eq. (64), obtém-se para os elementos da matriz perturbação ($V_{ij} = \int \psi_i^* \, V \, \psi_j dt$) os seguintes resultados

$$V_{++} = -\frac{\gamma\hbar H_z^*}{2} \qquad 70$$

$$V_{--} = \frac{\gamma\hbar H_z^*}{2} \qquad 71$$

$$V_{+-} = -\frac{\gamma\hbar\left(H_x^* - iH_y^*\right)}{2} \qquad 72$$

$$V_{-+} = -\frac{\gamma\hbar\left(H_x^* + iH_y^*\right)}{2} \qquad 73$$

Os elementos da matriz perturbação fora da diagonal principal dependem das componentes **x** e **y** do campo local que estão flutuando a muitas frequências

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

diferentes. Somente as partes que estiverem oscilando com frequência w_o é que induzem transições de estado e causam a relaxação spin-rede.

É possível demonstrar utilizando a teoria das perturbações e as equações de Bloch[25], que

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2 \left[\overline{H_x^{*2}} + \overline{H_y^{*2}} \right] \frac{\tau_c}{1 + w_0^2 \tau_c^2} \qquad 74$$

e

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^2 \left\{ \tau_c \overline{H_z^{*2}} + \frac{1}{2} \left[\overline{H_x^{*2}} + \overline{H_y^{*2}} \right] \frac{\tau_c}{1 + w_0^2 \tau_c^2} \right\} \qquad 75$$

A razão $1/T_1$ é definida como duas vezes a probabilidade de transição induzida por uma força aleatória $V(t)$[25]

$$\frac{1}{T_1} = 2.P_{\alpha\beta} \qquad 76$$

Substituindo a probabilidade dada por (63) em (76)

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \overline{V_{+-}(t)} \right|^2 \frac{4\tau_c}{1 + w_0^2 \tau_c^2} \qquad 77$$

Utilizando (72) em (77), encontra-se para $1/T_1$ o mesmo resultado de (74), logo (77) é claramente idêntica a (74) desde que os elementos da matriz perturbação sejam dados pelas equações (70), (71), (72) e (73).

Para calcular a expressão das taxas de relaxação nucleares para um caso determinado, devem ser definidos os potenciais perturbadores *V(t)* que vão dar origem as flutuações de campo que resultam na relaxação. Um caso particular foi analisado por Carrrignton *et al*[25] que calcularam as expressões das taxas de relaxação nuclear resultantes dos movimentos brownianos presentes numa molécula de água.

Estes autores estimaram o valor do campo local $H^*(t)$ gerado por esses movimentos brownianos, supondo os prótons da molécula de água com spin nuclear ± ½ , submetidos a um campo magnético estático H_0 e considerando apenas interações do tipo dipolar. Dessa forma, obtiveram para a componente **z** do campo local (paralela a H_0) a seguinte expressão

$$H_z^* = \pm \frac{\hbar\gamma}{r^3}\left[\frac{1}{2}\left(3\cos^2\theta - 1\right)\right] \qquad 78$$

onde θ é o ângulo entre as direções de dois prótons submetidos ao campo estático.

A forma funcional de cada uma das taxas de relaxação varia de acordo com o tipo de movimento que está causando a relaxação nuclear. Pode-se citar como outros exemplos os movimentos reorientacionais dos íons NH_4^+ em compostos como $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ e $(NH_4)BiC_6H_5O_7$ que produzem uma taxa de relaxação expressa por[27]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{10}\frac{\gamma^4\hbar^2}{r^6}\left(\frac{\tau_c}{1+w_0^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4w_0^2\tau_c^2}\right) \qquad 79$$

Os movimentos de uma forma geral (reorientacionais, translacionais, etc) de cada sistema estudado, são os responsáveis pelos mecanismos que causam o processo de relaxação. Estes mecanismos podem ainda se manifestar de duas formas diferentes: 1 - através de interações magnéticas na forma de acoplamentos de momento de dipolo magnético (spin nuclear ½) que podem ocorrer entre núcleos de uma mesma espécie (interação homonuclear) e entre núcleos de espécies diferentes (interação heteronuclear), e 2 - através de interações quadrupolares na qual se verifica o acoplamento nuclear de momentos de quadrupolo elétrico (spin > ½).

Nos complexos poliméricos abordados neste trabalho, utilizou-se como núcleos ressonantes o ^1H e ^{19}F que possuem spin nuclear ½, de forma que há somente interações do tipo dipolar magnética. No caso do ^1H, estas interações dipolares sofrem modulações causadas basicamente pelos movimentos das cadeias poliméricas e no caso do ^{19}F, a relaxação nuclear observada se deve aos movimentos reorientacionais do grupo $(BF_4)^-$, resultante da dissociação do sal $LiBF_4$ pelo polímero. Também é responsável pela modulação das interações dipolares, os movimentos de difusão do Li através das cadeias, no entanto, não foram feitas medidas de ressonância do ^7Li.

O tempo de relaxação spin-rede para a classe dos condutores iônicos, na qual se inclui os complexos poliméricos deste trabalho, é dado da seguinte forma[28]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\alpha\left[\frac{\tau_c}{1+w_0^2\tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1+2w_0^2\tau_c^2}\right] \qquad 80$$

onde $\alpha = \frac{\gamma^4\hbar^2 I(I+1)}{a^6}$, γ é a razão giromagnética do núcleo, I o spin nuclear e a a distância interatômica. Para calcular as energias de ativação e os pré-fatores dos tempos de correlação nas amostras deste trabalho, é suficiente tomar a seguinte expressão

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{\tau_c}{1+w_0^2\tau_c^2} \qquad 81$$

A equação 81 obtida através de um modelo BPP que se utiliza de uma função de correlação do tipo exp ($-\tau/\tau_c$) para calcular as probabilidades de transição de spin nuclear entre dois estados com energias diferentes, dando resultados para a taxa de relaxação spin-rede, numa representação de Arrhenius, altamente simétrico como mostra o gráfico da **FIGURA** 20. No entanto, em complexos poliméricos não se observa exatamente uma dependência quadrática com a frequência. Existem ainda outros tipos de modelos (todos empíricos) utilizados para se prever o comportamento das taxas de relaxação que não possuem a forma simétrica do modelo BPP. Eles se utilizam de funções densidade espectral com dependência em outros parâmetros, além de w e τ, que dão conta da assimetria das curva de $1/T_1$. Dentre esses modelos destacam-se[29]: 1 - Havriliak-Negami (HN); 2 - Cole-Cole (CC); 3 - Davidson-Cole

(DC); 4 - Fang (FAN); 5 - Fuoss-Kirkwood (FK); 6 - Bryn Mawr (BM); 7 - Wagner or log-Gaussian (WAG); 8 - Log-Lorentzian (LL); 9 - Fröhlich or energy box (FRO).

3 Métodos experimentais

Neste capítulo serão apresentados os métodos utilizados para a preparação das amostras. Também serão discutidas as técnicas utilizadas para a caracterização dessas amostras: *Motional Narrowing*, tempos de relaxação, DSC e condutividade.

3.1 Preparação das amostras

Para a preparação das amostras, foram utilizados os polímeros: poli(óxido de etileno) da *Aldrich Chemical Company*, massa molecular 5.000.000, e o poli(etileno glicol) da *Reagen-Quimibrás Indústrias Químicas S/A*, massa molecular 4.000. O sal utilizado foi o tetra flúor borato de lítio ($LiBF_4$) da *Aldrich Chemical Company*, massa molecular 93,74.

Os complexos poliméricos abordados neste trabalho foram preparados pela simples dissolução no solvente acetonitrila de quantidades previamente determinadas dos polímeros e do sal, de forma a se obter a razão [O] / [Li^+] desejada. A solução é então mantida em agitador durante 5 horas. Após completada a dissolução, a mistura é depositada em placa de petri, e posta a secar em estufa durante 3 horas mantendo a temperatura entre 70°C e 80°C. A amostra é então tirada da estufa e novamente posta a secar em um compartimento fechado à temperatura ambiente e sem qualquer controle de umidade, permanecendo nesse local por 48 horas a fim de eliminar traços de solvente. Em seguida, a amostra em forma de filme é "raspada" e colocada em

vidros fechados e vedados contendo sílica-gel. Espera-se então 1 semana para que os últimos vestígios de umidade sejam absorvidos pela sílica. O próximo passo é transferir as amostras para os tubos "porta amostra". Isso é feito em uma caixa de manipulação hermeticamente fechada com taxas de umidade variando entre 10% a 15%. Finalmente, os tubos são selados e então postos para medidas de RMN.

Para medidas de DSC, pequenas quantidades de amostra (aproximadamente 10mg) foram retiradas dos vidros contendo sílica e colocadas imediatamente em "panelinhas" de alumínio próprias para DSC, sem que houvesse controle da umidade ambiente.

Nas medidas de condutividade, a amostra era retirada dos vidros com sílica e depositada entre dois discos circulares de metal (0.6mm de diâmetro, 10.0mm de espessura). Estes discos de material metálico ficavam em contato direto com a amostra, servindo como eletrôdos para o equipamento de medida de condutividade (TSC). Para que a amostra adquirisse a forma de um pequeno fio com área de seção reta e comprimento desejado, foi utilizado uma arruela de teflon (6.6mm de diâmetro interno, 15.0mm de diâmetro externo, 1.0mm de espessura) entre os discos de metal (discos de contato).

O conjunto formado "disco+(arruela+amostra)+disco" foi submetido a uma forte pressão durante 48 horas. O excesso de amostra era raspado com a ajuda de uma espátula. A **FIGURA** 21 mostra o esquema deste porta amostra.

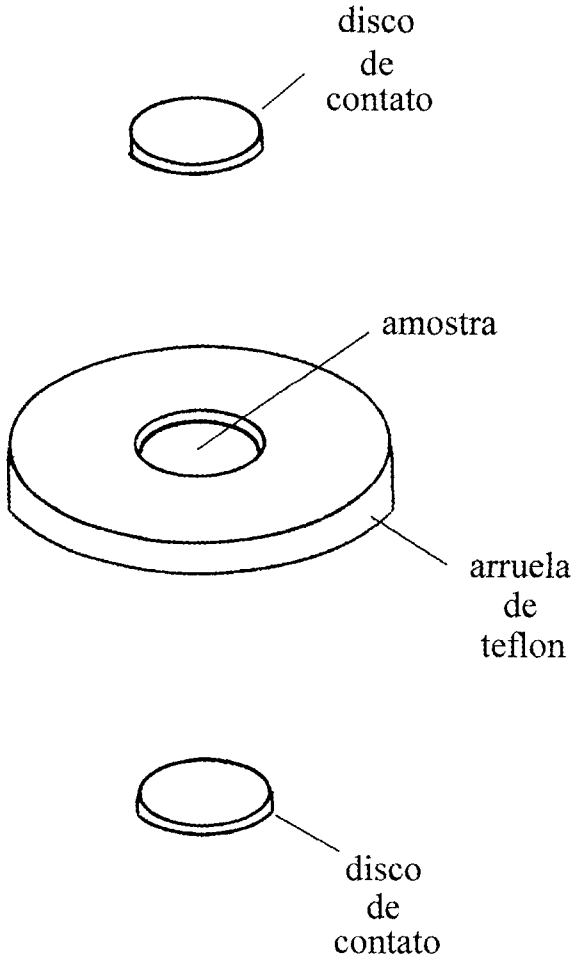

FIGURA 21- Gráfico esquemática mostrando um tipo de porta amostra utilizado para medidas de condutividade.

3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Dentre as técnicas mais utilizadas na análise térmica, uma das mais usuais é a Calorimetria Exploratória Diferencial. Esta técnica consiste em fazer um aquecimento

simultâneo da amostra em estudo e de uma amostra de referência. Dessa forma, quando ocorrer um evento endotérmico ou exotérmico, o equipamento de DSC detecta mudanças na taxa de transferência de calor na amostra, em relação a referência. Este fluxo de calor em direção a amostra é registrada pelo equipamento como uma função da temperatura.

O equipamento utilizado para as medidas de DSC nas amostras preparadas foi o DSC 2910 da TA Instruments (**FIGURA** 22), operando entre -100°C até +100°C, à uma taxa de aquecimento constante igual a 5°C/min.

Esse aparelho possibilita a determinação da temperatura e do fluxo de calor associado com transições num material, como função do tempo e da temperatura. Fornece também informações quantitativas e qualitativas em processos endotérmicos e exotérmicos de materiais durante transições físicas.

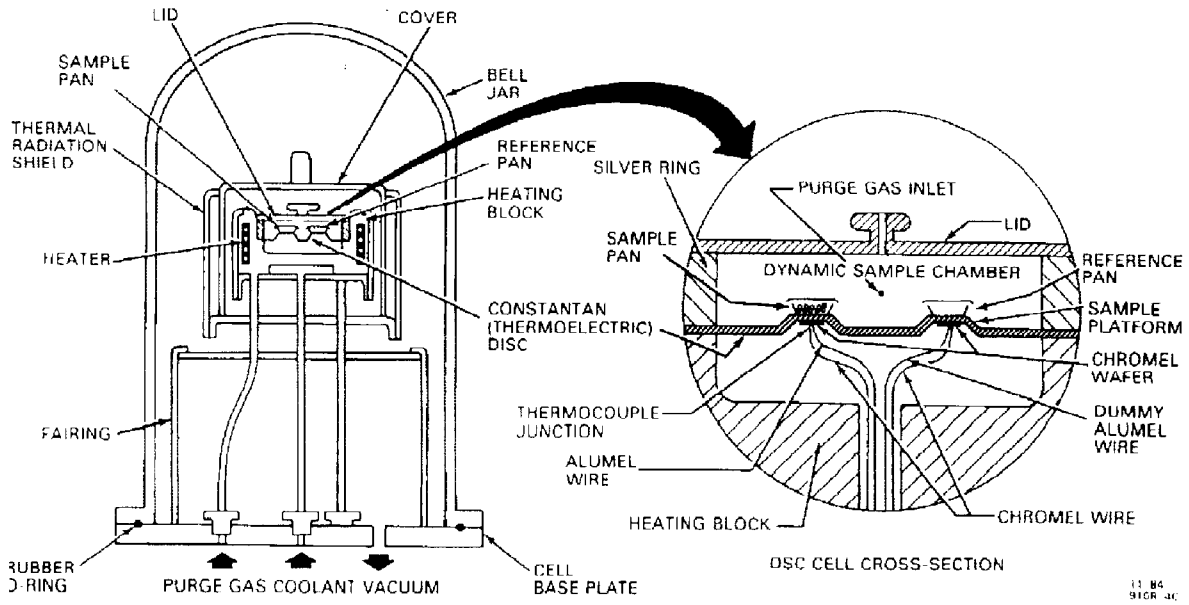

FIGURA 22 - Secção transversal da célula DSC.

O módulo 2910 pode ser usado para a análise de praticamente qualquer material que possa ser colocado no **sample pan**. O mais importante é garantir um bom contato térmico entre a amostra e o recipiente. Amostras de sólidos e líquidos podem ser analisadas em quaisquer das seguintes formas: filmes, fibras, amostras em pó, soluções e compósitos.

A análise térmica para a técnica DSC e para outras técnicas é baseada em informações obtidas das curvas térmicas ilustrada na **FIGURA** 23 abaixo.

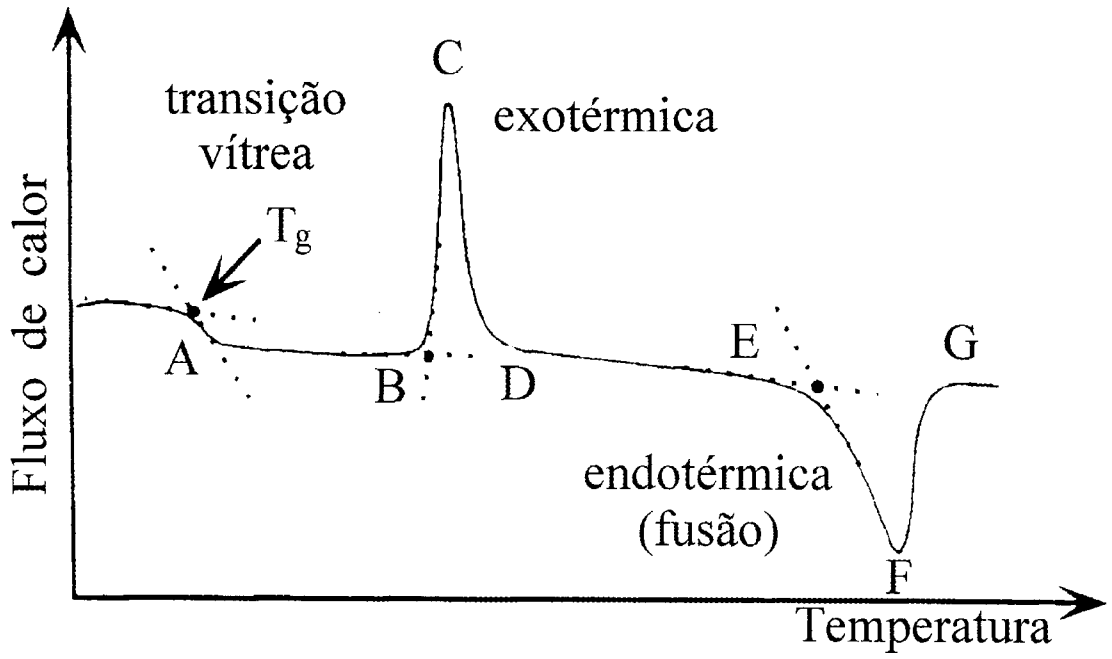

FIGURA 23 - Curva DSC.

Da interpretação das curvas térmicas como a exemplificada acima chega-se a caracterização da amostra. Faz-se necessário para uma melhor interpretação dessas curvas térmicas introduzir alguns termos:

(a) Linha base e picos.

Uma linha base representa partes da curva térmica onde o fluxo diferencial de calor é aproximadamente zero (segmentos AB e DE) na **FIGURA** 23. Pico é a parte da curva que sobe "rapidamente" acima da linha base logo voltando à essa linha (segmento BCD). O pico BCD ilustra um pico chamado **pico exotérmico**, no qual a temperatura da amostra atinge um valor acima da temperatura do material de referência devido a variações químicas e físicas. O pico é exotérmico porque a amostra está cedendo calor. Existe também o **pico endotérmico** que é ilustrado no segmento EFG . Ele é o ponto onde a temperatura da amostra cai abaixo da temperatura do material de referência devido a variações físicas ou químicas. O pico é endotérmico porque a amostra está absorvendo calor.

(b) Transição Vítrea.

A temperatura de transição vítrea é a temperatura à partir da qual as regiões amorfas ou desordenadas de um material polimérico, readquirem progressivamente sua mobilidade que se manifesta na forma dos movimentos segmentários. Esta temperatura pode ser observada como uma variação na linha base (**FIGURA** 23).

(d) Ponto de Fusão.

A transição endotérmica ilustrada no pico EFG da **FIGURA** 23, representa a fusão da amostra. O ponto no qual inicia a fusão usualmente é considerado como **ponto de fusão** da amostra (ponto E).

3.3 Condutividade dos complexos poliméricos

Para medida da condutividade nos complexos poliméricos, foi utilizada a técnica de TSC ("Thermal Stimulated Current"). Esta técnica fundamenta-se em medir corrente elétrica pela variação da temperatura da amostra. A taxa de aquecimento deve ser mantida constante, podendo ou não ser aplicado um campo elétrico (produzido sob aplicação de um d.d.p.). De uma forma geral, esta técnica emprega dois modos distintos de medidas da corrente elétrica (**FIGURA** 24):

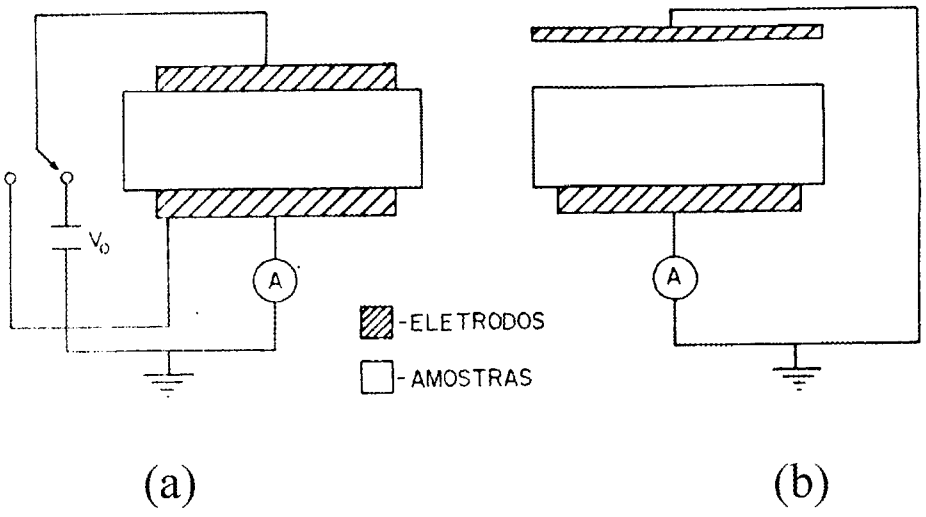

FIGURA 24 - (a) Modo corrente em circuito fechado e (b) modo corrente em circuito aberto.

3.3.1 Modo de corrente de circuito fechado

Neste modo são feitas medidas da corrente externa que flui no amperímetro (eletrômetro). Essa corrente é igual a média espacial das correntes de condução e de polarização (corrente total). Este foi o método utilizado em nossas medidas.

3.3.2 Modo de corrente de circuito aberto

Neste modo, são feitas medidas da corrente externa no amperímetro devido a variação do potencial na superfície da amostra. Este modo é utilizado na técnica da *corona* para carregar uma das superfícies da amostra. Com o aquecimento da amostra, as cargas que foram depositadas em sua superfície começam a fluir pelo interior do material provocando uma variação no potencial de superfície.

3.3.3 Descrição experimental de um equipamento de TSC[30]

O sistema utilizado para as medidas de TSC é constituído por uma câmara (**FIGURA** 25), que possuí capacidade de controlar a temperatura. Este processo de aquecimento é controlado por um microcomputador que regula a potência fornecida a câmara.

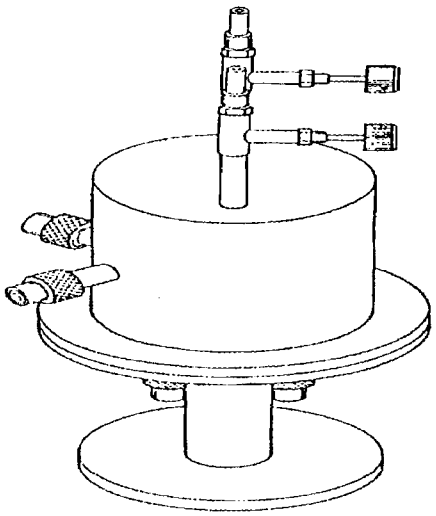

FIGURA 25 - Arranjo esquemático da câmara.

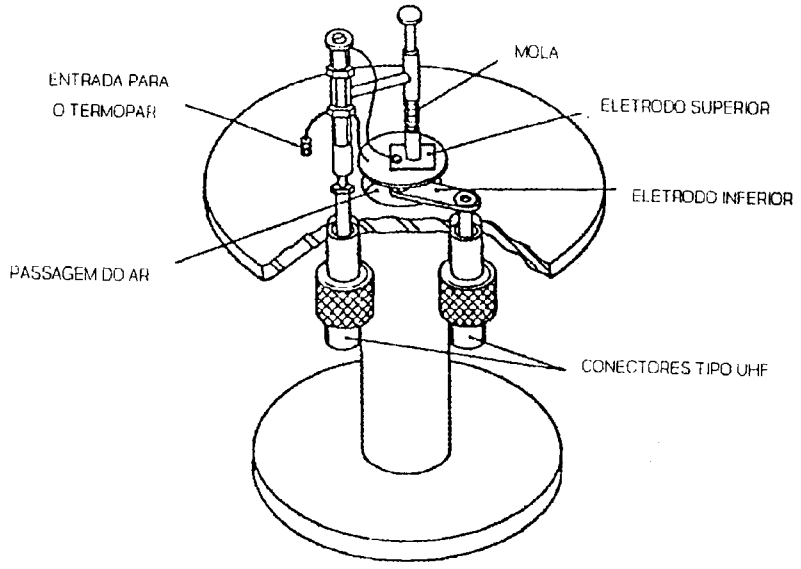

FIGURA 26 - A base da câmara.

O sistema de aquisição tem como função coletar e armazenar dados durante o experimento, como a corrente elétrica medida pelo eletrômetro, tempo de medida e a temperatura em cada instante. A **FIGURA** 27 mostra de forma esquemática o sistema de medidas.

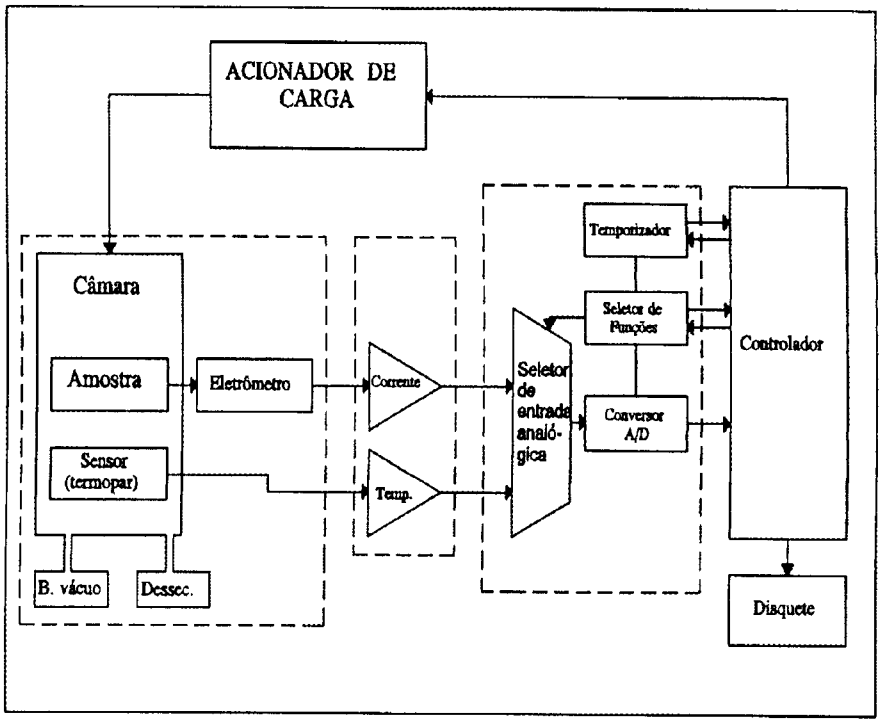

FIGURA 27 - Diagrama de blocos do sistema de medida em circuito fechado.

A câmara mostrada na **FIGURA** 25 é feita de material inox e compõem-se de duas partes independentes: *cúpula* e *base*.

A base, parte inferior da câmara (**FIGURA** 26), é constituída de uma abertura que permite a realização de vácuo, dois conectores tipo UHF para fazer ligações com o eletrômetro e a fonte de tensão, uma entrada para um termopar, um eletrodo inferior utilizado como base de suporte para a amostra e um eletrodo superior. Pode-se observar que na haste que mantém o eletrodo superior, há uma mola de pressão que garante um bom contato sobre a amostra.

A cúpula é a parte superior da câmara. Ela é formada por duas peças de dimensões diferentes encaixadas entre si, conforme mostra a **FIGURA** 28. No interior

da cúpula, mais precisamente na superfície interna da cúpula menor, estão fixadas quatro resistores com potência de 800W, responsáveis pelo aquecimento da câmara.

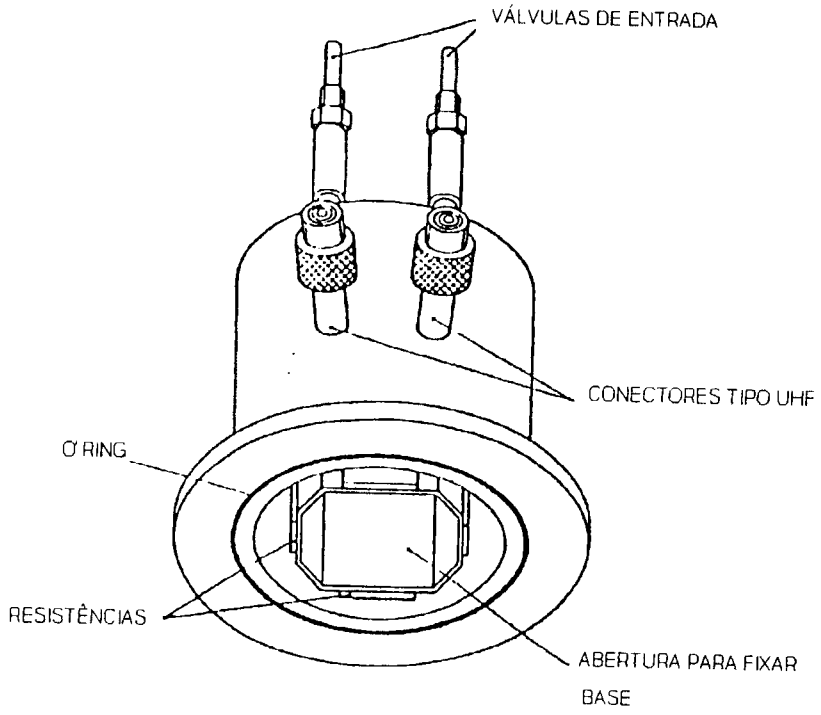

FIGURA 28 - A cúpula da câmara.

Para a medida sob campo aplicado, foi utilizada uma fonte de tensão DC fabricada pela companhia "Keithley Instruments", fornecendo um saída de 0V a 3100V. Esta fonte de tensão apresenta um dispositivo de segurança para detecção de uma sobrecarga de corrente (como por exemplo a ruptura do dielétrico pondo em curto os dois eletrodos), indicado por um "led overload". O amperímetro utilizado constitui-se de um eletrômetro analítico também fabricado pela companhia "Keithley Instruments", modelo 610C, que pode medir correntes desde a ordem de 10^{-14}A até

cerca de 10A. O sistema de definição de fundo de escala do aparelho é uma composição direta da resistência de medida escolhida com a escala e sensibilidade do instrumento. Para facilitar determinadas operações, bem como para a proteção do eletrômetro, há um botão de curto interno a seu circuito. Em geral ele é acionado automaticamente quando se muda a escala de medidas.

3.3.4 Condutividade

Para obter a condutividade nas amostras preparadas deve-se levar em consideração a lei de Ohm

$$U = R.I \tag{81}$$

onde R (valor da resistência de um material) é dado por

$$R = \rho\frac{L}{A} \tag{82}$$

ρ é o valor da resistividade, L a espessura e A a área da secção transversal da amostra. Deve-se lembrar ainda que

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \tag{83}$$

onde σ é o valor da condutividade. Usando estas três últimas equações, chega-se a seguinte expressão para a condutividade

$$\sigma = \frac{L.I}{A.U} \qquad 84$$

Nas medidas de TSC, foi aplicada uma tensão de 20V (necessária para produzir um campo elétrico polarizante no interior da amostra) e variou-se a temperatura entre 25°C até 80°C , à uma taxa constante de aquecimento de 2°C/min, obtendo-se um valor de corrente para cada valor de temperatura. Em seguida, conhecidos os valores do diâmetro e da espessura de cada amostra, bem como o valor da corrente para cada ponto da temperatura, pode-se fazer uso da expressão de σ para calcular a condutividade dos complexos poliméricos.

3.4 Medidas de Ressonância Magnética Nuclear

3.4.1 Técnicas de medidas de tempo de relaxação e forma de linha

Nesta seção, serão descritos os métodos de RMN utilizados neste trabalho para as medidas de forma de linha e da taxa de relaxação magnética nuclear $1/T_1$.

As medidas de RMN dos núcleos de ^1H e ^{19}F , foram feitas a frequência de 36MHz num regime de aquecimento constante desde -80°C (temperatura obtida através do resfriamento rápido das amostras utilizando-se fluxo de nitrogênio, conforme será descrito na seção 3.5.3) até +100°C. A sequência de pulsos utilizada para medir o tempo de relaxação spin-rede (T_1) foi a saturação-recuperação (seção 3.4.1.2), usando pulsos de $\pi/2$ de aproximadamente 1μs.

3.4.1.1 Forma de linha

A forma de linha, ou espectro de RMN, é obtida pela transformada de Fourier do sinal de precessão livre, FID (Free Induction Decay). Para entender como se forma este sinal, devem ser feitas as seguintes considerações iniciais: primeiro adotar um sistema de coordenadas em três dimensões no qual estão localizados todos os núcleos atômicos da amostra. Em seguida aplica-se paralelo ao eixo **z** do sistema de coordenadas, o campo magnético $\vec{B} = B_0\hat{k}$ constante que faz com que todos os momentos de dipolo magnético nucleares da amostra passem a precessionar com uma

certa frequência w_o, chamada de *frequência de Larmor*, em torno desse eixo, de forma a se obter um vetor resultante desses momentos de dipolo magnético, paralelo ao eixo **z**. Tal vetor é denominado *magnetização líquida*. Nesta situação inicial de equilíbrio, a componente **z** desse vetor, M_z , é igual a um valor constante M_o, e não existem componentes **x** e **y** diferentes de zero, ou seja, $M_x = M_y = 0$. Aplica-se agora um segundo campo magnético $\vec{B}_1$ perpendicular a $\vec{B} = B_0\hat{k}$ e que está girando no plano **x-y** na frequência de Larmor (condição para que ocorra ressonância). Esse segundo campo magnético possuí uma certa duração de forma a configurar um "pulso". Geralmente, $\vec{B}_1$ é produzido por uma bobina de RF que envolve a amostra.

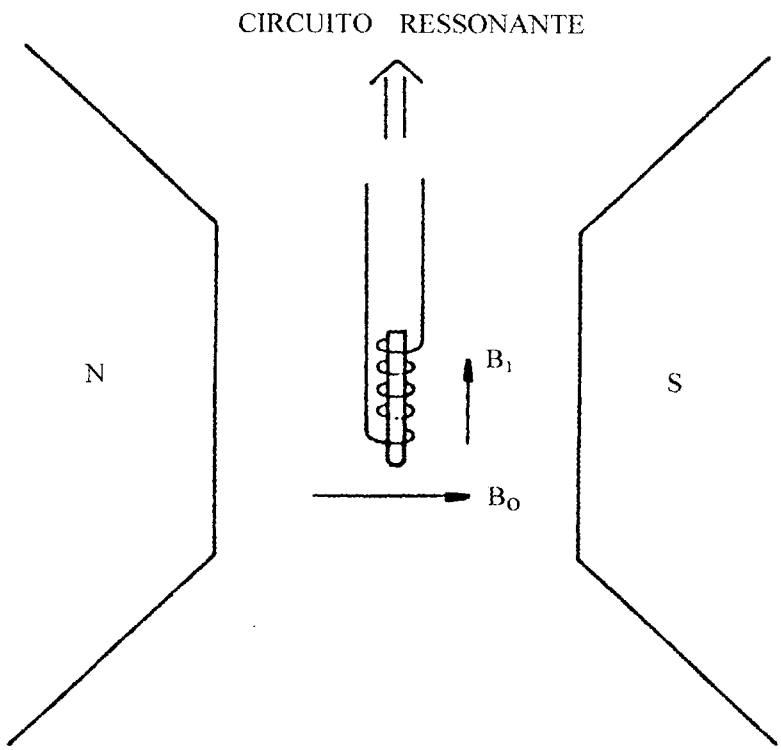

FIGURA 29 - Esquema básico de um dispositivo para experiências em RMN.

O efeito do pulso de RF é o de fazer o vetor magnetização precessionar (na frequência de Larmor) em torno do eixo **z** de forma a se obter componentes desse vetor no plano **x-y**. Um exemplo seria um pulso $\pi/2$ que faz com que o vetor magnetização passe a precessionar todo ele no plano **x-y** ($M_x \neq 0$, $M_y \neq 0$ e $M_z = 0$), possibilitando assim obter na própria bobina que gerou o pulso, e que se encontra paralela ao plano **x-y**, uma tensão induzida por essa magnetização **FIGURA** 16.

Devido a não homogeneidade do campo magnético $\vec{B} = B_0\hat{k}$ e da interação direta existente entre os spins nucleares (interação dipolar), o vetor magnetização tende à diminuir até desaparecer do plano **x-y**. Esta diminuição (decaimento) na intensidade do sinal é denominada FID (seção 2.4).

Este decaimento é do tipo exponencial simples para o caso da frequência do campo rotante $\vec{B}_1$ coincidir com a frequência de ressonância de um só tipo de núcleos. Se $\vec{B}_1$ apresentar uma frequência diferente da frequência de ressonância dos núcleos, então após a aplicação de um pulso de $\pi/2$, a magnetização passa a rodar no plano transversal do referencial girante. Portanto, o detector que se encontra fixo nesse referencial, irá detectar um sinal de decaimento exponencial com efeitos de interferências resultantes da magnetização no plano transversal se encontrar alternadamente em fase e fora de fase com o detector. Obtêm-se assim um sinal de variação senoidal com amplitude de decaimento exponencial. Como em geral, o campo magnético $\vec{B} = B_0\hat{k}$ é inomogêneo, o sinal observado decai com uma constante de tempo T_2^* menor que T_2 ($1/T_2^* = 1/T_2 + \gamma\Delta B_{nh}$), então

IFSC SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

$$M_{xy}(t) = M_0 \exp\left(-t/T_2^*\right) \cos(w - w_0)t \qquad 85$$

Para a situação em que ΔB_{nh} é desprezível (limite de baixas temperaturas), têm-se somente os efeitos da interação do tipo dipolo-dipolo (seção 2.5) provocando modulações no campo local sentido por cada núcleo. Estas modificações no campo local, provocam pequenas mudanças na frequência de Larmor desses núcleos, obtendo assim um sinal FID que resulta da sobreposição de várias funções do tipo 85 que possuem frequências de Larmor w_o ligeiramente diferentes da frequência w do campo rotante $\vec{B}_1$.

A **FIGURA** 30 mostra uma função senoidal no domínio do tempo (FID) e sua respectiva transformada de Fourier, correspondendo a uma função lorentziana no domínio de frequências, centrada em w_o . Dá-se o nome de *espectro de ressonância* ou *forma de linha* a esta transformada de Fourier.

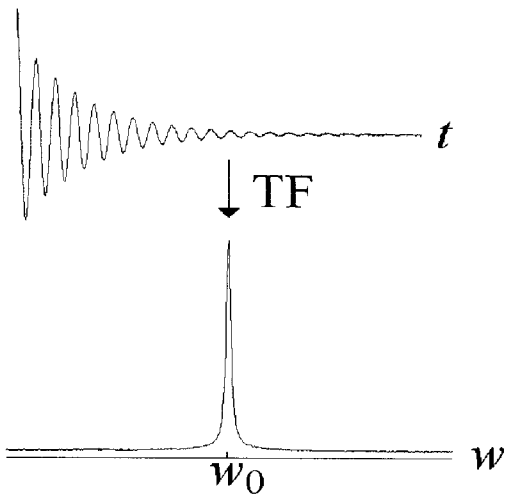

FIGURA 30 - Sinal FID induzido por todos os núcleos atômicos do complexo POE_8LiBF_4 sujeitos a pequenas variações na frequência de ressonância, e sua respectiva transformada de Fourier.

3.4.1.1.1 *Motional Narrowing* - Estreitamento causado pelo movimento

Uma das maneiras de se estudar condutores iônicos poliméricos é analisar a forma como varia a meia largura de linha à meia altura (HWHH - Half Width at Half Height) quando a amostra é submetida a diferentes temperaturas. Esta forma de como de como varia a largura de linha é conhecida como "Motional Narrowing" (estreitamento provocado pelo movimento).

Este estudo fornece importantes informações de caráter dinâmico sobre as cadeias poliméricas (^{1}H) e sobre os íons dissociados pela cadeia (^{19}F), como por exemplo o *tempo de correlação* τ_c que pode ser interpretado como o tempo característico de algum movimento de origem iônica ou molecular que ocorre quando as amostras são submetidas a um regime de temperatura variável. A frequência característica desses movimentos, $\upsilon_c = 1/\tau_c$, é dada pela expressão modificada de *Bloembergen, Purcel* e *Pound* (modelo BPP):

$$\upsilon_c = \frac{\Delta\upsilon(T) - \Delta\upsilon_r}{\tan\left\{\frac{\pi}{2}\left[\frac{\left(\Delta\upsilon(T) - \Delta\upsilon_r\right)^2}{\left(\Delta\upsilon_{rl} - \Delta\upsilon_r\right)^2}\right]\right\}} \qquad 86$$

onde $\Delta\upsilon_{rl}$ é definido como a largura de linha de rede rígida à baixas temperaturas, $\Delta\upsilon_r$ é a largura de linha residual à altas temperaturas e $\Delta\upsilon(T)$ é a variação da largura de linha em função da temperatura. A eq. 86 mostra uma dependência com a tangente da largura de linha. Esta dependência surge da integral[31] que relaciona a largura de linha real com a densidade espectral obtida do modelo BPP.

$$\Delta w^2 = \overline{\Delta w_0^2} \frac{\int_{-\Delta w}^{\Delta w} J(w)dw}{\int_{-\infty}^{\infty} J(w)dw} \qquad 87$$

onde Δw_0^2 corresponde a largura de linha da rede rígida e $J(w)$ a função densidade espectral dada pela eq. 62.

O gráfico do logaritmo de υ_c versus temperatura, mostra uma dependência entre esses dois parâmetros que pode ser descrita por uma relação de *Arrhenius* para um sistema termicamente ativado

$$\tau_c = \tau_0 . e^{E_a / k_B T} \qquad 88$$

onde, o inverso do pré-fator do tempo de correlação, $1/\tau_0$, é uma frequência vibracional da ordem de frequência de um fônon óptico (10^{12} - 10^{13} s^{-1}).

A energia de ativação, E_a, nos eletrólitos poliméricos corresponde a um processo de vencer pequenas barreiras de potencial (da ordem de 0.1eV até 1eV) para que algum tipo de movimento termicamente ativado possa ocorrer. Para o caso da ressonância do ^1H, a E_a é a energia mínima necessária para que uma cadeia polimérica passe de um estado de conformação para outro estado, produzindo os movimentos segmentários.

Para a ressonância do ^{19}F, a E_a corresponde a barreira de energia que deve ser vencida para que os movimentos do tipo reorientacionais isotrópicos do grupo $(BF_4)^-$ possam ocorrer. Neste tipo de movimento todas as distâncias F-B permanecem

inalteradas, apenas variando sua orientação espacial. A constante de Boltzman é k_B e a temperatura em que se encontra a amostra é T. A energia de ativação, E_a , é obtida do coeficiente angular da reta x 1000 x k_B num gráfico de Arrhenius do logarítmo de υ_c versus temperatura.

3.4.1.2 Medidas de T_1

Para medir T_1 em uma amostra, utilizou-se uma sequência de pulsos chamada de *saturação-recuperação.* Esta sequência gera inicialmente uma série de pulsos $\pi/2$ com uma pequena separação entre eles.

Para os complexos poliméricos abordados neste trabalho de dissertação, foram utilizados cinco pulso $\pi/2$ com separação de $\approx$4μs, já que para esta configuração, determinada de forma totalmente experimental, observou-se uma efetiva situação de *saturação* na qual se verifica uma igualização de populações de spins nos dois estados de energia, correspondendo a situação de destruição da magnetização em qualquer das direções dos eixos coordenados .($M_z = M_x = M_y = 0$). Em seguida espera-se um tempo τ para que o sistema relaxe de forma a retomar a diferença de populações de spin nucleares entre os dois estados, produzindo uma pequena componente da magnetização no eixo **z**. Neste instante, aplica-se um pulso $\pi/2$ para fazer a leitura no plano plano **x-y** do sinal FID induzido por essa pequena componente. O próximo passo é repetir toda a sequência, mas aumentando um pouco o tempo τ, de modo a ter uma componente da magnetização maior no eixo **z**, para em

seguida efetuar a leitura (com um outro pulso $\pi/2$) do sinal FID dessa nova componente.

O processo todo é repetido até que o tempo τ tenha um certo valor que permite que o vetor magnetização relaxe completamente em direção ao eixo **z**, obtendo assim sinais FID com amplitude máxima constante. O gráfico de τ versus amplitude máxima do sinal FID, mostra um comportamento exponencial do seguinte tipo[23]

$$M_z(\tau) = M_0\left[1 - e^{\left(-\tau/T_1\right)}\right] \qquad 89$$

onde $M_z(\tau)$ é a amplitude máxima do sinal FID para cada valor de τ , M_0 é o valor de equilíbrio da componente z da magnetização (quando após um certo tempo τ , o vetor magnetização é todo recuperado no eixo z) e T_1 o tempo característico da amostra, para a relaxação longitudinal.

A **FIGURA** 31 é o resultado de algumas medidas feitas no espectrômetro de RMN deste laboratório em uma das amostras preparadas. Nela observa-se a exponencial definida pelos picos sucessivos dos espectros de ressonância magnética nuclear.

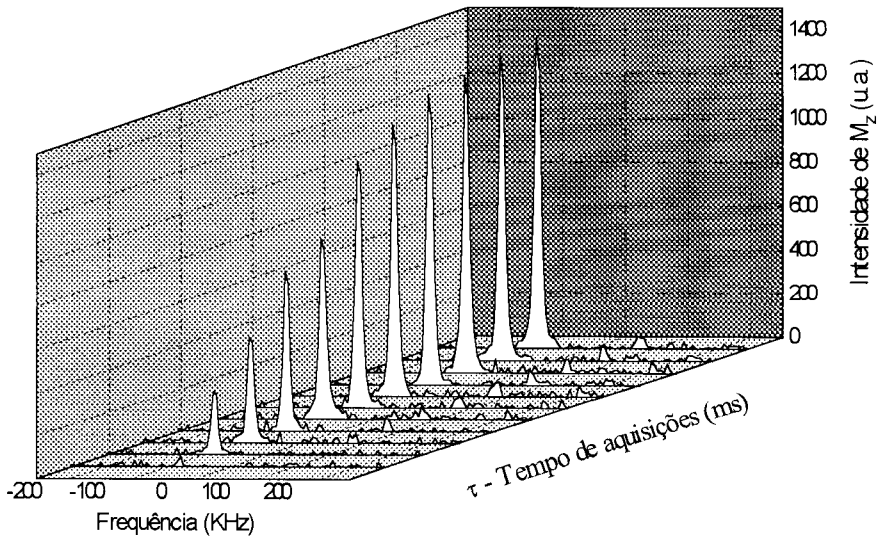

FIGURA 31 - Gráfico mostrando sucessivas aquisições do espectro de RMN do ^{19}F à frequência de 36MHz.

3.4.1.2.1 Estudo por T_1

O próximo passo neste trabalho é estudar o comportamento de T_1 variando a temperatura da amostra. O gráfico da taxa de relaxação, $1/T_1$, em função do inverso da temperatura, 1000/T, dá uma boa estimativa do valor da energia de ativação dos complexos poliméricos preparados, pois através do modelo BPP (ver seção 2.7.4) é aceitável para o caso destes materiais, tomar a seguinte expressão para a taxa de relaxação

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{\tau_c}{1 + w_0^2 \tau_c^2} \qquad 90$$

Sabe-se da seção 2.7.3 que, para o caso de se considerar uma frequência fixa w_0 (frequência de precessão de Larmor), a taxa de relaxação $1/T_1$ dada por 90 apresentará inicialmente valores pequenos (τ_c longo), que se tornarão maiores à medida que τ_c diminuí, atingindo um máximo em τ_c intermediário ($w_0\ \tau_c \cong 1$), para em seguida voltar a se tornarem pequenos (τ_c curto).

Considerando que o τ_c (tempo de correlação) é descrito por uma lei de *Arrhenius* do tipo

$$\tau_c = \tau_0 . e^{E_a / k_B T} \qquad 91$$

então, as condições: τ_c longo ($w_0\ \tau_c >> 1$) e τ_c curto ($w_0\ \tau_c << 1$) são obtidas respectivamente, de acordo com a equação 91, nas regiões de *baixas* temperaturas (antes do máximo de $1/T_1$) e nas regiões de *altas* temperaturas (após o máximo de $1/T_1$).

Para a região de baixas temperaturas, a taxa de relaxação dada por 90 se torna

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{1}{w_0^2 \tau_0} . e^{-E_a / k_B T} \qquad 92$$

assim, $1/T_1$ passa a ter o comportamento de uma exponencial decrescente. O gráfico de $\ln(1/T_1)$ *vs.* 1000/T dá uma reta cujo (coeficiente angular) x 1000 x k_B dá a energia de ativação (E_a) em Joules.

Para a região de altas temperaturas, a taxa de relaxação dada por 90 se torna

$$\frac{1}{T_1} \propto \tau_0 . e^{E_a / k_B T} \qquad 93$$

assim, o comportamento de $1/T_1$ é o de uma exponencial crescente. O gráfico de $\ln(1/T_1)$ *vs.* 1000/T dá uma reta com o mesmo valor em módulo do coeficiente angular que a outra para baixas temperaturas. Pode-se obter da condição do máximo de $1/T_1$ ($w_0 \tau_c \cong 1$), o valor de τ_0 da lei de *Arrhenius*, pois

$$\tau_c = \tau_0 . e^{E_a / k_B T} \qquad 94$$

que substituindo em $w_0 \tau_c \cong 1$ dá

$$\tau_0 \cong \frac{1}{w_0} e^{-E_a / k_B T} \qquad 95$$

onde w_0 é a frequência de Larmor.

Dessa forma é possível caracterizar através dos parâmetros energia de ativação (E_a) e pré-fator do tempo de correlação (τ_0), a dinâmica dos sistemas poliméricos.

3.5 Espectrômetro de RMN

O sistema de medidas utilizado constitui-se de um espectrômetro de RMN pulsado. A **FIGURA** 32 mostra o diagrama em blocos desse espectrômetro.

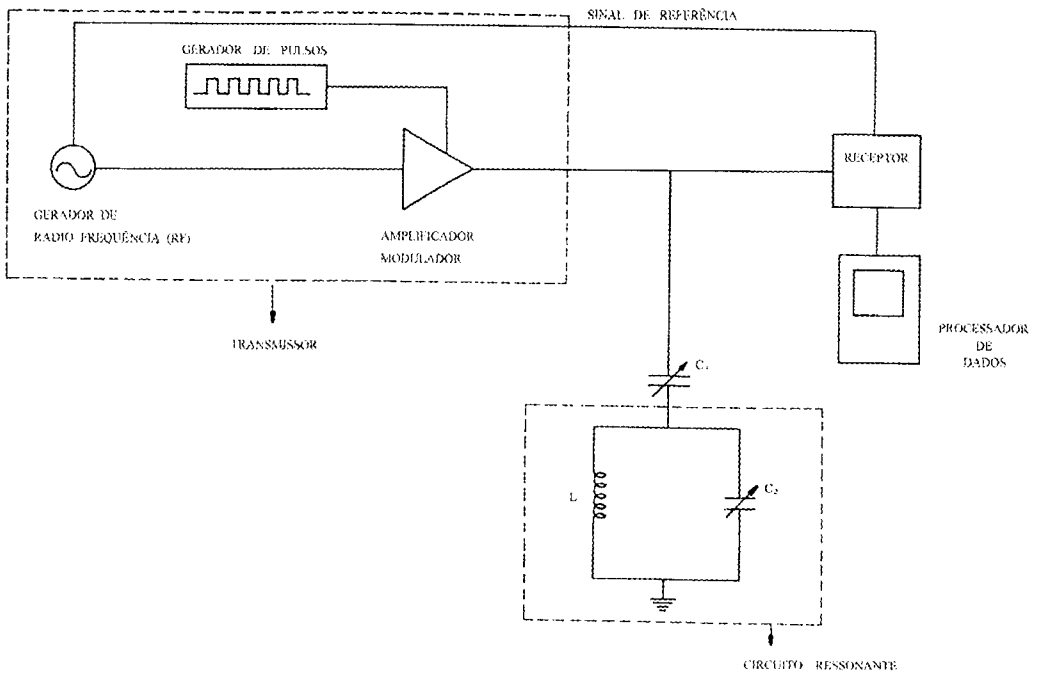

FIGURA 32 - Diagrama simplificado de um espectrômetro de RMN.

Para se evitar detalhes técnicos de construção, para os quais seria necessário um conhecimento mais aprofundado nas áreas de eletrônica digital e analógica, será dada uma descrição simplificada do espectrômetro de RMN.

Esse sistema é composto por um magneto resistivo fabricado pela Varian, modelo V-7200, com espaçamento útil entre as peças polares de aproximadamente 5cm gerando um campo magnético estático de 0 a 15Kgauss, e suprido por uma fonte de alimentação Walker Scientific Inc.

Para a produção dos sinais de radio-frequência (RF), utiliza-se um gerador sintonizável de RF, modelo PTS 160, capaz de gerar sinais entre 0.1MHz à 160MHz de frequência, e com 0.1Volt à 1.0Volt de amplitude. Estes sinais são então modulados e amplificados na forma de "pulsos" retangulares de RF, com amplitudes da ordem de kVolts e duração (tamanho do pulso) variando entre 1μs até 100μs. Os dois módulos responsáveis pela geração dos pulsos amplificados que irão excitar os núcleos da amostra analisada, correspondem a um modulador Tecmag (que também gera a sequência de pulsos específicas para cada tipo de medida), e a um amplificador Matec, modelo 525. A sequência de pulsos é então dirigida para a bobina de RF utilizada no ressonador (descrito a seguir), e que envolve a amostra. Os sinais induzidos (FID's) de amplitude máxima da ordem de nVolts (dependendo do tipo de material esta amplitude pode ser maior ou menor) devem agora ser amplificados para valores da ordem de mVolts pelo módulo amplificador Tecmag. A última etapa na aquisição dos dados, consiste na digitalização do sinal FID através de um digitalizador Nicolet, modelo 430 capaz de realizar médias para melhorar a razão sinal/ruído. Estes dados são então armazenados por um microcomputador PC-486DX2 para posterior análise. Todo o sistema de geração de pulsos e aquisição de dados é controlada pelo microcomputador que programa o gerador de pulsos com os intervalos de tempos requeridos para as sequências específicas de medidas.

3.5.1 Ressonador

O ressonador ou "probe" é o aparelho responsável pela excitação e detecção do sinal da amostra. Ele é composto por um circuito ressonante do tipo LC

sintonizado na frequência de Larmor do núcleo a ser estudado. A **FIGURA** 33 mostra esse dispositivo.

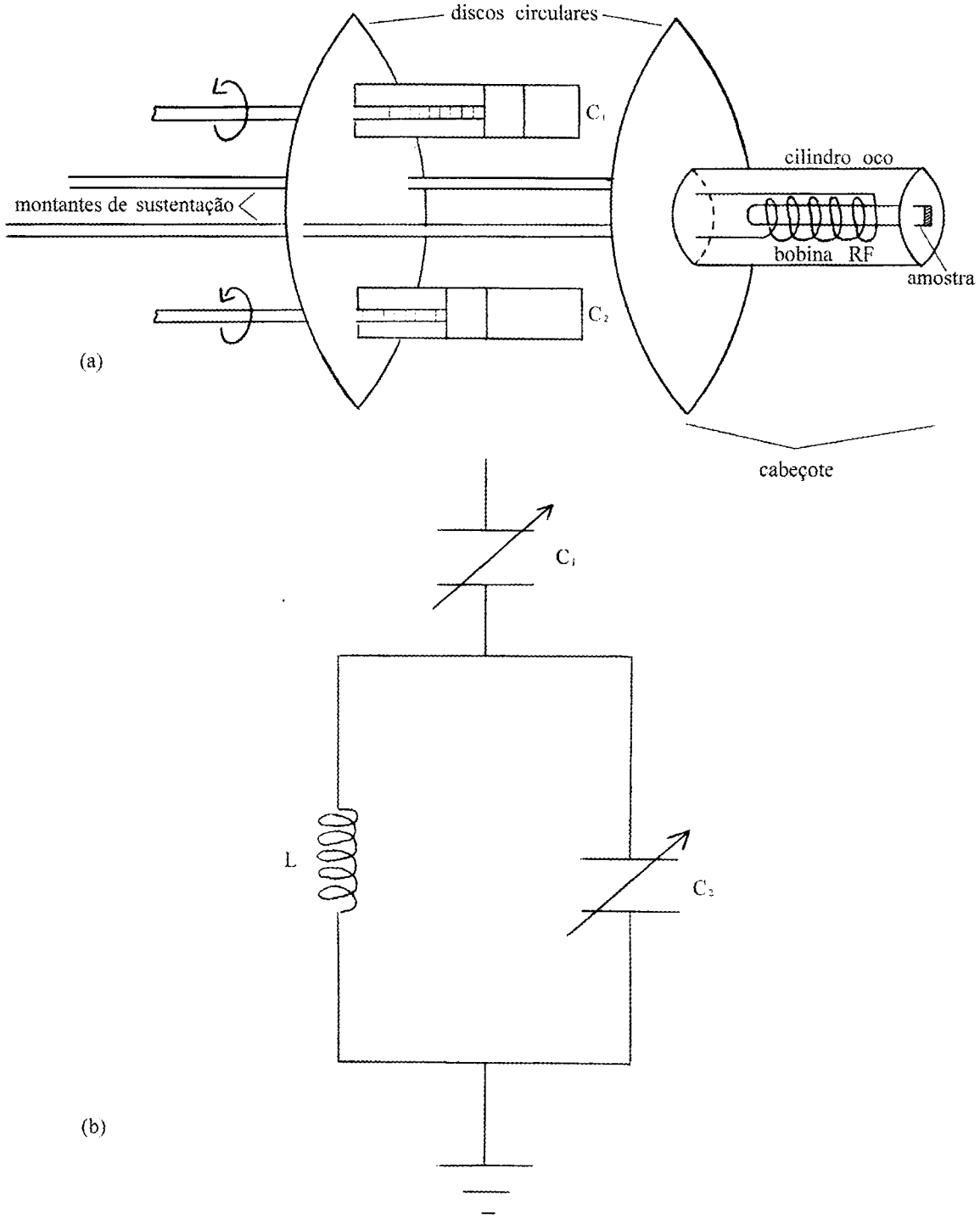

FIGURA 33 - (a) Desenho esquemático do interior do probe de RMN. (b) Esquema de um circuito elétrico do tipo LC.

Nesta figura pode se observar um pequeno cilindro de cobre de dimensões 1.7cm de diâmetro e 4.0cm de comprimento (porta amostra), onde estão alojadas a bobina de RF e a amostra. Também se observam os dois capacitores variáveis C_1 e C_2 para sintonia de ressonância e ajuste do acoplamento. Os dois montantes longitudinais sustentam firmemente os dois discos circulares transversais no qual está montado o circuito LC. O sistema como um todo é introduzido num cilindro de alumínio de dimensões 5.0cm de diâmetro e 45.0cm de comprimento.

Para que possa haver eficiência máxima de transmissão de energia pela RF a amostra, o circuito mostrado pela **FIGURA** 33-(b) deve possuir uma impedância total, Z_T, igual a 50Ω[32]. Esta é a impedância das linhas de transmissão de RF e do próprio gerador de RF. Este "acoplamento" é feito através dos dois capacitores variáveis C_1 e C_2.

3.5.2 Sistema de alta temperatura

Para medidas de RMN em temperaturas superiores a temperatura ambiente, foi utilizado um sistema experimental desenvolvido neste laboratório. Este sistema encontra-se ilustrado na **FIGURA** 34.

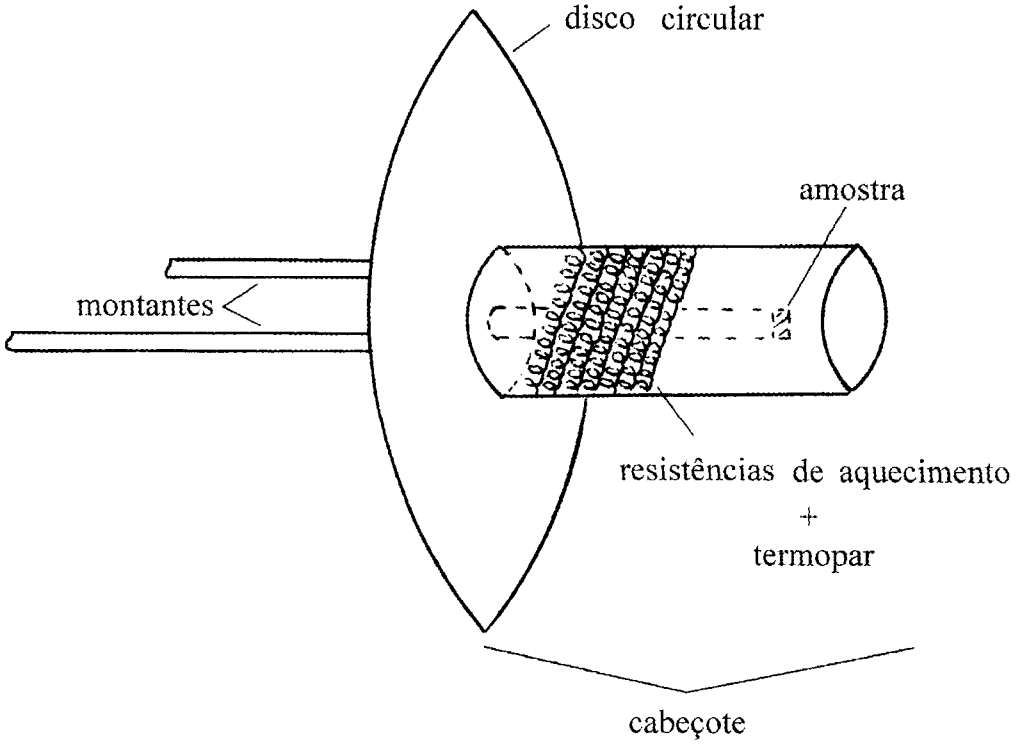

FIGURA 34 - Desenho esquemático das resistências de aquecimento que envolvem o cilindro de cobre (porta amostra).

O aquecimento das amostras é feito por meio de uma resistência de níquel-cromo colocada ao redor do cilindro de cobre. A amostra é então aquecida no interior deste cilindro.

A resistência de aquecimento é ligada a uma fonte estabilizada Tectrol modelo TCA 15 - 30A. Sua temperatura é obtida por um termopar de cobre-constantan posicionado junto a resistência, e conectado a um controlador de temperatura Gerfran 3300 que controla a corrente elétrica nas resistências de aquecimento. A faixa de temperatura vai desde à ambiente até 150°C aproximadamente.

3.5.3 Sistema de baixa temperatura

Para medidas de RMN em temperaturas inferiores à temperatura ambiente, foi utilizado um outro dispositivo experimental desenvolvido neste mesmo laboratório. Este dispositivo encontra-se ilustrado na **FIGURA** 35.

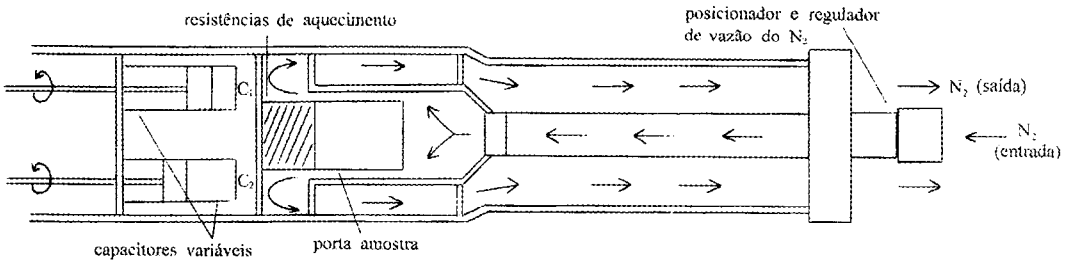

FIGURA 35 - Desenho esquemático que mostra o sistema de resfriamento do probe de RMN.

O resfriamento da amostra é feito através de um fluxo frio de N_2 conduzido por uma linha de transferência em direção ao cabeçote. Este fluxo é mantido constante por meio de uma válvula de agulha localizada entre a linha de transferência e o cabeçote (as setas indicam o fluxo de N_2 através do sistema). Os desvios de temperatura para baixo são ajustados pelo controlador de temperatura que produz uma d.d.p. nas resistências de aquecimento, até o sistema estabilizar na temperatura desejada. Pode-se obter temperaturas desde a ambiente até -196°C aproximadamente.

4 Resultados Experimentais

4.1 Análise Térmica - DSC

As curvas de DSC para os eletrólitos poliméricos formados pelas blendas $[POE_x : PEG_{1-x}]_8LiBF_4$ (x=0.25, x=0.37, x=0.50, x=0.63 e x=0.75) e para o complexo puro de referência POE_8LiBF_4 , estão graficadas na **FIGURA** 36 (as medidas de DSC nos complexos com x=0.37 e 0.63 foram feitas 4 meses após as medidas dos demais complexos poliméricos).

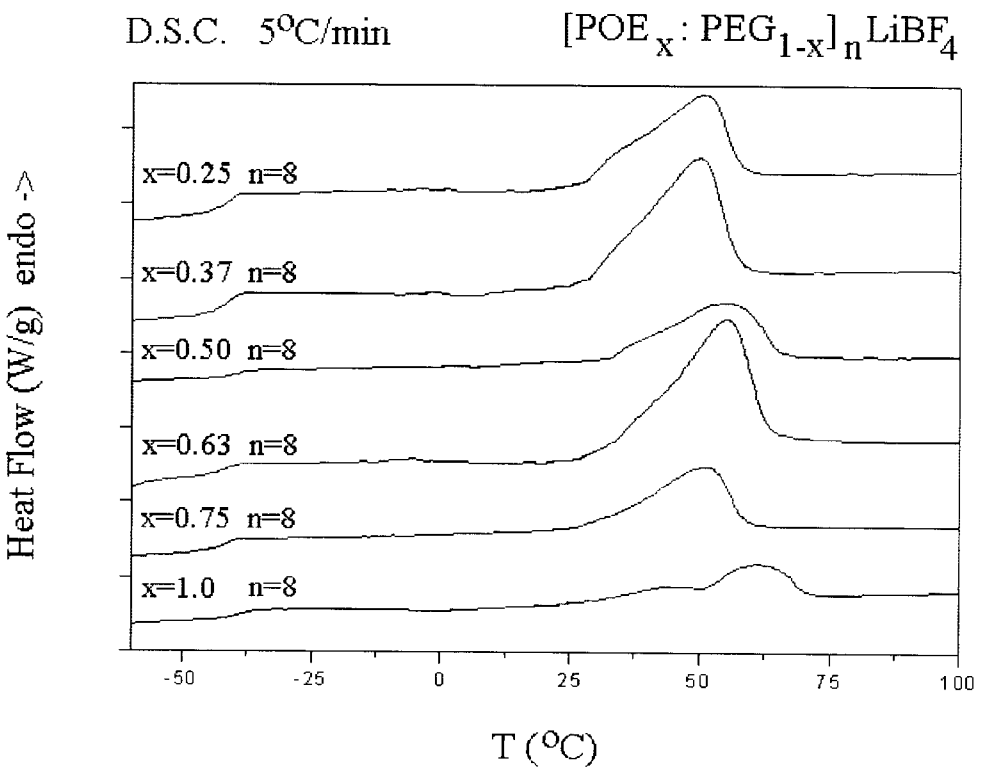

FIGURA 36 - Termogramas de DSC para os eletrólitos formados por blendas POE:PEG e o complexo puro de referência.

É possível observar nos termogramas de DSC da **FIGURA 36**, a presença de uma T_g para cada um dos complexos poliméricos estudados. A existência da T_g nos complexos (blendas e complexo puro), é um indicativo da presença de regiões amorfas nestes materiais. O intervalo no qual a T_g aparece nos complexos varia entre ≈-50°C até ≈-40°C.

Também notam-se a presença de eventos endotérmicos referentes a fusão das regiões cristalinas dos complexos analisados. A temperatura dos "picos de fusão" se encontram no intervalo de ≈60°C até ≈50°C. Os termogramas da **FIGURA 36** permitem ainda o cálculo do calor necessário para fusão das regiões cristalinas dos complexos, ΔH.

Nas amostras formadas por blendas polimérica, observa-se que as T_g são ligeiramente menores que a T_g do complexo puro de referência (exceto para composição x=0.50). Embora estas diferenças entre as T_g sejam muito pequenas (alguns poucos graus), ainda é possível pensar que nas blendas com x=0.25 e 0.75, os movimentos moleculares iniciam um pouco antes dos movimentos do complexo puro.

Wang *et al*[4] também observou essa mesma tendência para as blendas formadas por $LiCF_3SO_3[0.5POE : 0.5Y]_9$ (Y=$PEGDME_{750}$, $LiPEG_{600}$, PEG_{600}, $PEGMME_{400}$), em relação ao complexo puro $LiCF_3SO_3POE_9$, no entanto as diferenças nas T_g são bem maiores.

Adamic *et al*[36] observaram a presença de dois eventos associados a duas T_g's (-73°C e -25°C) na blenda $[MEEP_{0.46} : POE_{0.38}]_{10}LiClO_4$ as quais eles associou com cada um dos polímeros. A transição de T_g maior (-25°C), eles associaram ao polímero POE tendo em vista que a T_g do complexo $POE_9NaCF_3SO_3$ ocorre a -22°C[33]. No entanto, eles não verificaram a presença das duas T_g's na blenda com os

mesmos polímeros e na mesma proporção, mas com $LiBF_4$ (n=10) ao invés de $LiClO_4$. Este autores atribuíram este fato as fortes interações cátion-ânion no sal $LiBF_4$ que altera a solubilidade relativa do Li^+ dissociado pelos polímeros MEEP e POE, provocando um "endurecimento" do complexo polimérico. Esta poderia ser uma possível explicação para o fato dos complexos poliméricos deste trabalho apresentarem uma única T_g.

Mani *et al*[22] não observaram mudanças significativas na T_g das blendas $[PMMA_x : PPG_{1-x}]_8LiCF_3SO_3$ (x=0.04, 0.08 e 0,12), que permaneceu em torno de 33°C à medida que se aumentava a concentração de PMMA para formação dos complexos. Esta tendência foi parcialmente observada nos complexos no trabalho desta dissertação, que de uma forma geral mostraram uma T_g variando entre ≈-45°C à ≈-42°C.

Kim *et al*[5] observaram uma relativa diminuição na T_g das blendas $[PES_x : POE_{1-x}]_{10}LiClO_4$ (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0) à medida que a concentração do polímero PES aumentava. A T_g mais baixa obtida por eles foi -30.8°C para a blenda com x=0.8, enquanto que para o complexo tomado como referência (x=0) a T_g foi de -24.9°C. A diferença entre as T_g's destes dois complexos (≈6°C) é mais significativa do que a maior diferença encontrada nas T_g's entre a blenda com x=0.75 e o complexo puro no trabalho desta dissertação, que foi da ordem de ≈2.5°C.

Foi observado nas amostras deste trabalho de dissertação, que a adição do PEG em diferentes concentrações para a formação das blendas, provocou uma pequena mudança na temperatura de fusão destes materiais em relação ao complexo puro com n=8. Nas blendas com x=0.25, 0.37 e 0.75, T_f diminuiu cerca de 10°C, enquanto que nas blendas com x=0.50 e 0.63, T_f diminuiu cerca de 5°C. Não foi

possível obter um segundo pico endotérmico de fusão, pois o aquecimento acima de 100°C provocava a degradação das amostras.

Kim *et al*[5] também observaram mudanças na T_f de seus complexos. Eles verificaram que aumentando a concentração do polímero PES, a T_f nas blendas se tornava cada vez menor quando comparada a T_f do complexo puro. Esta tendência é parcialmente observada nos complexos no trabalho desta dissertação, que indicam uma certa diminuição na T_f das blendas em relação ao valor da T_f do complexo puro, à medida que se aumenta a concentração de PEG (exceção feita a blenda com 25% de PEG, ou seja, x=0.75).

As curvas de DSC na **FIGURA** 36 parecem indicar que o valor de ΔH para os picos endotérmicos referentes as blendas x=0.25, 0.37, 0.50 e 0.63, diminuem com o aumento da concentração de PEG. Nas blendas com x=0.50 e 0.63, a diferença entre seus respectivos valores entálpicos é muito pequena, enquanto que a composição com x=0.75 ΔH, é menor quando comparado com o ΔH das outras blendas (exceto para x=0.25). Kim *et al*[5] também observaram essa tendência da diminuição do calor de fusão com o aumento da concentração do polímero PES nas blendas $[PES_x : POE_{1-x}]_{10}LiClO_4$. Eles encontraram os seguinte valores:ΔH=49.0J/g para x=0, ΔH=35.2 para x=0.2, ΔH =8.7 para x=0.4 e ΔH =3.1 para x=0.6. Esta tendência observada na diminuição dos valores de calor dos picos endotérmicos, podem sugerir a formação de complexos que possuem um taxa de cristalinidade cada vez menor.

A **TABELA** 2 resume os dados referentes a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f) e calor de fusão (ΔH) das amostras preparadas.

TABELA 2 - Resultados da análise por DSC dos eletrólitos poliméricos $[POE_x:PEG_{1-x}]_8LiBF_4$ (x=0.25, 0.37, 0.50, 0.63 e 0.75) e POE_8LiBF_4 .

composto	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH(J/g)
$[POE_{0.25}+PEG_{0.75}]_8LiBF_4$	-45.5 ± 1.0	50.0 ± 1.0	32.8 ± 2.0
$[POE_{0.37}+PEG_{0.63}]_8LiBF_4$	-44.3 ± 1.0	50.0 ± 1.0	50.1 ± 2.0
$[POE_{0.50}+PEG_{0.50}]_8LiBF_4$	-42.3 ± 1.0	55.0 ± 1.0	51.7 ± 2.0
$[POE_{0.63}+PEG_{0.37}]_8LiBF_4$	-44.7 ± 1.0	55.7 ± 1.0	66.4 ± 2.0
$[POE_{0.75}+PEG_{0.25}]_8LiBF_4$	-45.4 ± 1.0	51.2 ± 1.0	36.7 ± 2.0
POE_8LiBF_4	-43.1 ± 1.0	62.3 ± 1.0	26.5 ± 2.0

4.2 Condutividade

Os valores encontrados para a condutividade dos eletrólitos baseados nas blendas POE : PEG e no complexo puro de referência, estão graficados em função do inverso da temperatura como mostra a **FIGURA** 37.

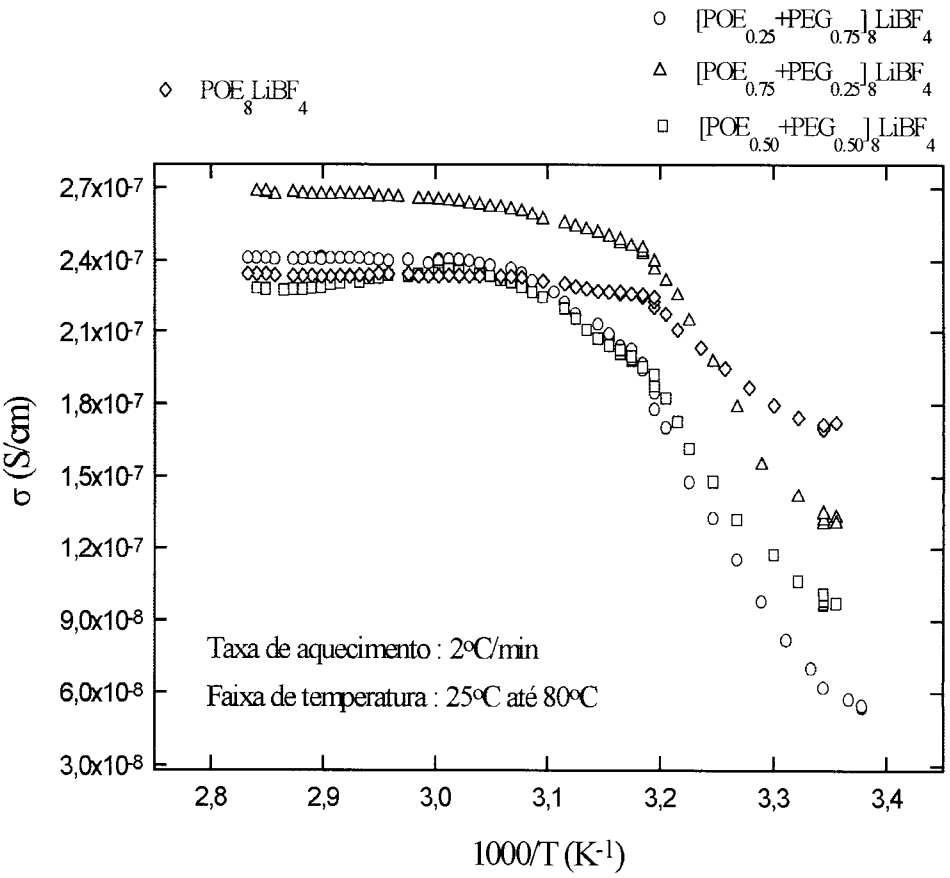

FIGURA 37 - Gráfico mostrando a variação da condutividade em função da temperatura para o complexo puro e as *blendas*.

Observa-se nesta figura que para região de temperaturas abaixo de ≈50°C, os valores de condutividade aumentam proporcionalmente com a temperatura, indicando que este comportamento pode ser descrito por uma lei de Arrhenius[13]. Estas curvas apresentaram um comportamento semelhante ao observado por Chiodelli *et al*[19] e Zahurak *et al*[1], conforme mostra a **FIGURA** 38 e a **FIGURA** 39.

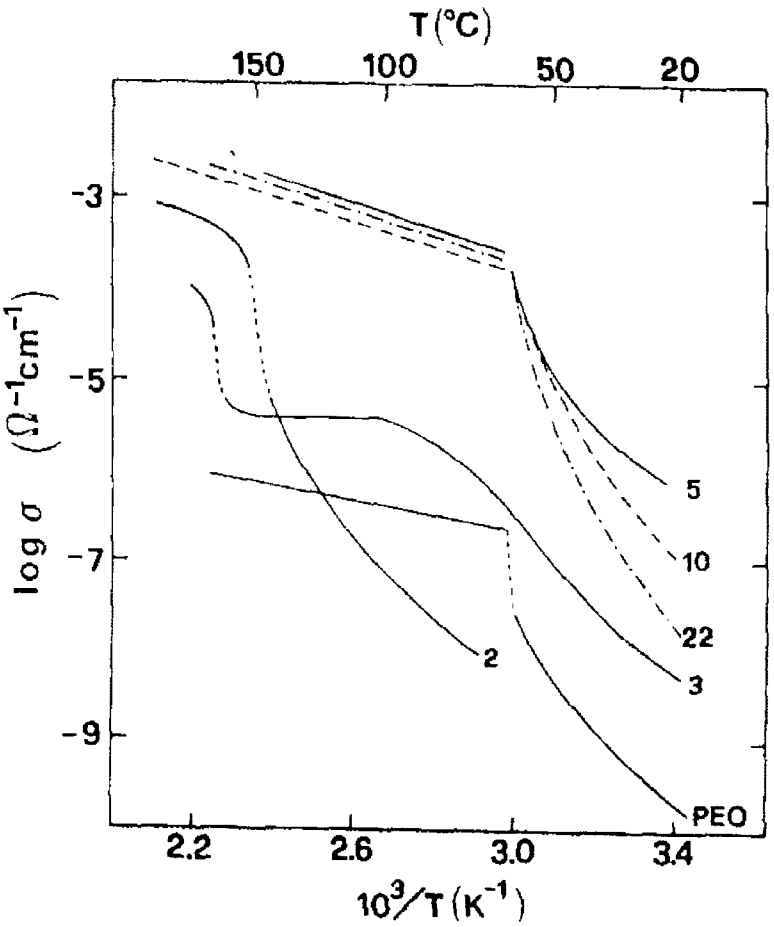

FIGURA 38 - Gráfico do logarítmo da condutividade em função do inverso da temperatura para PEO_nLiBF_4 . A razão n está indicada em cada curva[19].

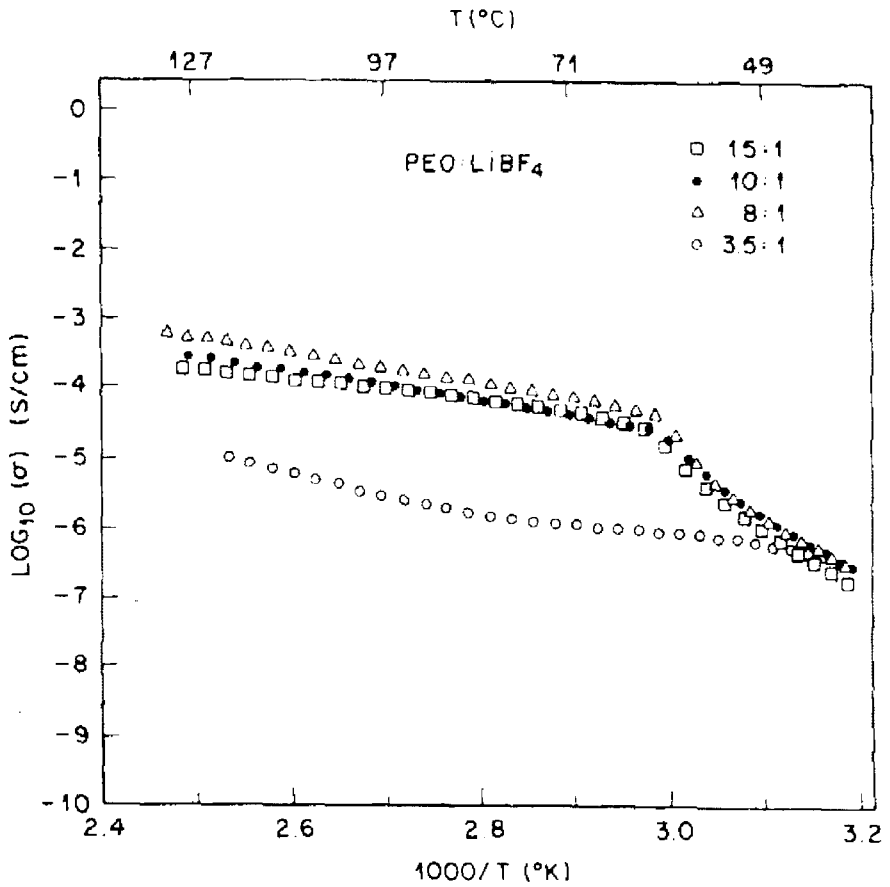

FIGURA 39 - Gráfico do logarítmo da condutividade em função do inverso da temperatura para as várias composições de PEO_xLiBF_4[1].

Zahurak *et al*[1], utilizando-se do modelo de Arrhenius, obteve as energias de ativação em duas regiões de temperatura que ele chamou de região de baixa temperatura e alta temperatura. As amostras deste estudo também apresentaram duas regiões de temperatura: região de alta temperatura (acima de ≈50°C) com uma pequena variação da energia de ativação (0.01eV até 0.02eV) e região de baixa temperatura (abaixo de ≈50°C) com valores da energia de ativação relacionados pela **TABELA** 3.

TABELA 3 - Resultados obtidos das medidas de condutividade dos eletrólitos poliméricos $[POE_x : PEG_{1-x}]_8LiBF_4$ (x=0.25,0.50 e 0.75) e POE_8LiBF_4 .

Composto	σ (S/cm) à 90°C	E_a(eV) - região de baixa temperatura
$[POE_{0.25}+PEG_{0.75}]_8LiBF_4$	2.42×10^{-7}	0.58 ± 0.01
$[POE_{0.50}+PEG_{0.50}]_8LiBF_4$	2.28×10^{-7}	0.36 ± 0.01
$[POE_{0.75}+PEG_{0.25}]_8LiBF_4$	2.68×10^{-7}	0.33 ± 0.01
POE_8LiBF_4	2.35×10^{-7}	0.15 ± 0.01

A **TABELA** 3 mostra que os valores de E_a nas blendas são maiores que a do complexo puro de referência. Abraham *et al*[31] verificaram uma tendência oposta da E_a extraída dos seus dados de condutividade através de uma lei de Arrhenius na faixa de temperatura abaixo de 60°C. Estes autores observaram uma diminuição da E_a nas blendas $[MEEP_x : POE_{1-x}]_{7.7}LiBF_4$, que se manteve entre 0.73eV à 0.49eV, em relação ao complexo puro (x=0) com energia igual a 1.34eV.

Em relação aos valores de condutividade, Acosta *et al*[13] utilizando o método das impedâncias complexas, observaram nas blendas $[POE/PPO]_8$-$LiCF_3SO_3$, os seguintes valores de condutividade: para composição 80/20, $\sigma = 4.00 \times 10^{-7}$ S/cm, para a amostra pura 100/0, $\sigma = 3.93 \times 10^{-7}$ S/cm e para a composição 50/50, $\sigma = 8.37 \times 10^{-8}$ S/cm. Esta tendência parece se verificar nos complexos deste trabalho de dissertação, pois, conforme mostram os dados da **TABELA 3**, observou-se que a composição x=0.50 possuí o menor valor de condutividade iônica quando comparada a blenda com x=0.75 e ao complexo puro de referência. Este comportamento da condutividade para blenda com x=0.50 será discutido mais adiante na seção 4.3.

Os valores de condutividade dos eletrólitos deste trabalho, obtidos pelo método DC, possuem uma certa contribuição da resistência do material utilizado

como eletrôdo (discos circulares - **FIGURA** 21). Esta contribuição embora pequena (da ordem de 10^{-15} S/cm), pode provocar uma ligeira diminuição da condutividade destes materiais. Uma forma de excluir a contribuição desses eletrôdos, seria a de utilizar a técnica de medida Impedâncias Complexas (condutividade AC), onde poderia se separar as contribuições das amostras e dos eletrôdos. Na época das medidas de condutividade não se dispunha de um equipamento como esse para medidas com variação de temperatura.

4.3 Dinâmica das cadeias poliméricas por RMN

4.3.1 Espectros de próton (^{1}H)

Os espectros de ressonância foram obtidos das amostras $[POE_x{:}PEG_{1-x}]_8LiBF_4$ com x=0.25, 0.50 e 0.75 (blendas poliméricas) e POE_nLiBF_4 com n=8 (complexo puro). A **FIGURA** 40 mostra a dependência com a temperatura do espectro para a blenda com x=0.75.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

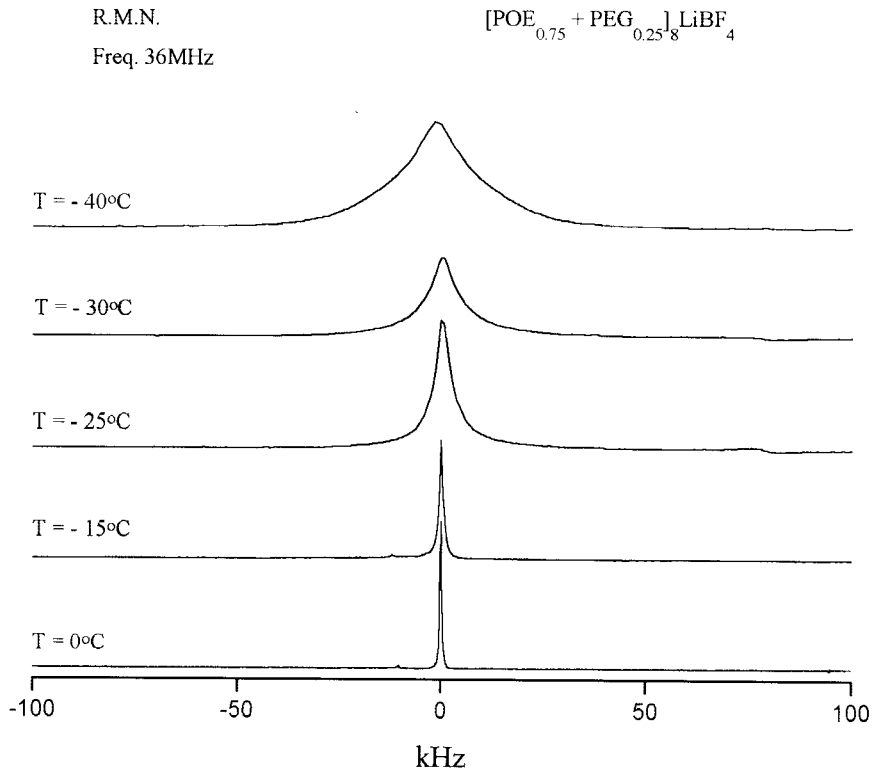

FIGURA 40 - Evolução do espectro de ressonância com a temperatura (^{1}H).

A **FIGURA** 40 evidencia o estreitamento dos espectros com o aumento da temperatura. O fenômeno do estreitamento conhecido como *Motional Narrowing* (seção 2.5) tem sua origem nos movimentos moleculares das macromoléculas poliméricas.

Através da evolução da forma de linha, pode-se obter importantes informações à respeito da dinâmica das cadeias poliméricas (ver seção 3.4.1.1.1) de ambos os polímeros POE e PEG. No entanto, não é possível fazer distinções entre as dinâmicas de cada polímero separadamente, para isto seria necessária a técnica de ressonância magnética de alta resolução pela qual seriam obtidos espectros de ressonância compostos por linhas correspondendo a pequenos deslocamentos (ppm)

da frequência de ressonância dos diferentes grupos químicos que compõem o polímero.

Pelo fato de ambos os polímeros POE e PEG serem semi-cristalinos, as informações obtidas da evolução do espectro de ressonância devem refletir este fato indicando a presença de uma dinâmica associada as regiões que possuem uma maior mobilidade das cadeias poliméricas (menos cristalinas) e uma dinâmica associada as regiões com menor mobilidade das cadeias (mais cristalinas). Todos os espectros coletados apresentaram sempre um mesmo padrão na forma de linha, constituído de uma forma lorentziana sobreposta a uma forma gaussiana, justificando a hipótese acima.

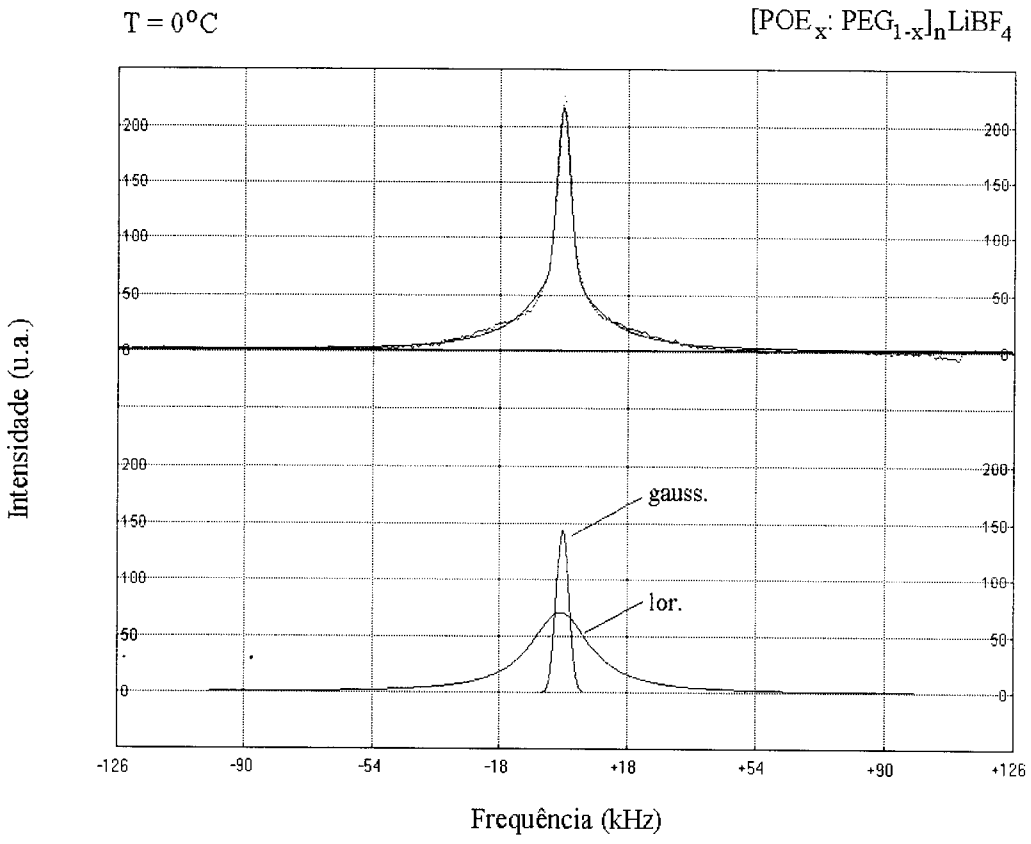

FIGURA 41 - Ajuste do espectro de ressonância para blenda com x=0.50 (n=8) utilizando-se uma curva lorentziana sobreposta a uma gaussiana. A parte superior da figura mostra o resultado do ajuste, e a parte inferior as duas curvas do ajuste.

Para identificar as duas dinâmicas em separado, verificou-se que a componente lorentziana sempre apresentava uma *temperatura de estreitamento* ($T_{estreitamento}$) da linha de ressonância menor que a $T_{estreitamento}$ da componente gaussiana (**FIGURA 42** e **FIGURA 43**), indicando que a componente lorentziana retrata a evolução dos movimentos responsáveis pelo processo de estreitamento que estão ocorrendo antes dos movimentos associados a componente gaussiana.

Também foi encontrado que a $T_{estreitamento}$ de cada uma das componentes (lorentziana/gaussiana) sempre ocorria após a T_g. A maior diferença encontrada entre a T_g e a $T_{estreitamento}$ das componentes se manteve em torno de $\approx 30^{\circ}C$ para as blendas com x=0.25 e 0.50, enquanto que a menor diferença oscilou em torno de $\approx 10^{\circ}C$ para a blenda com x=0.75. Para o complexo puro com n=8, a diferença se manteve em torno de $\approx 20^{\circ}C$. A tendência observada da componente lorentziana apresentar uma $T_{estreitamento}$ menor que a da componente gaussiana, mas acima da T_g, é um indício de que esta componente retrata a evolução com a temperatura das regiões que possuem uma maior mobilidade das cadeias poliméricas. Alguns autores[34] mencionam o fato de que próximo a T_g , a dependência com a temperatura das larguras de linha torna-se muito forte, em particular para a fase amorfa a qual observaram um comportamento para o estreitamento semelhante ao encontrado neste trabalho de dissertação para componente lorentziana. Neste sentido é associada a componente lorentziana a fase amorfa.

Para a componente gaussiana do espectro de ressonância, foi observado que a $T_{estreitamento}$ sempre ocorre após a $T_{estreitamento}$ da componente lorentziana, indicando que a região a qual se associa a componente gaussiana, possui movimentos moleculares mais lentos que a região associada a componente lorentziana. Isto é um indício de

que para a componente gaussiana deve-se associar as regiões que possuem uma mobilidade reduzida das cadeias poliméricas. Por este motivo associa-se esta componente com as regiões cristalinas dos complexos poliméricos. As figuras abaixo mostram as diferenças na temperatura de estreitamento entre as duas componentes do espectro de ressonância para a blenda com x=0.75 (**FIGURA** 42) e para o complexo puro com n=8 (**FIGURA** 43). Nestes dois gráficos foram tomados os valores de larguras de linha totais à meia altura (FWHH).

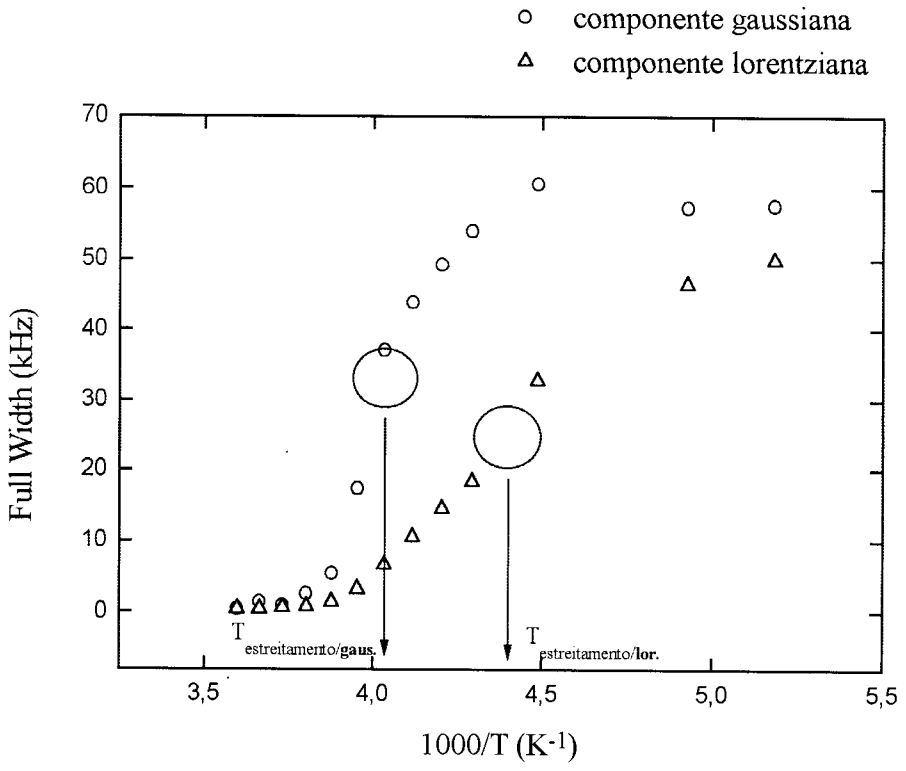

FIGURA 42 - Diferenças entre as $T_{estreitamento}$ das larguras de linha (FWHH) das componentes gaussianas e lorentzianas para blenda com x=0.75 (os círculos indicam as regiões onde se tomam as $T_{estreitamento}$).

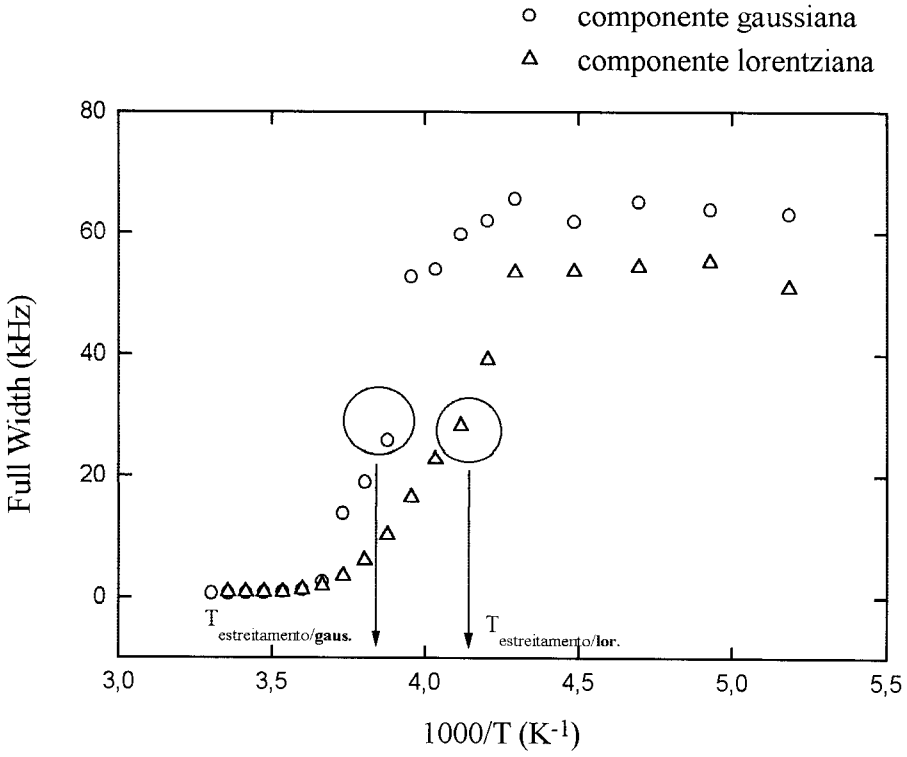

FIGURA 43 - Diferenças entre as $T_{estreitamento}$ das larguras de linha (FWHH) das componentes gaussianas e lorentzianas para a amostra pura com n=8 (os círculos indicam as regiões onde se tomam as $T_{estreitamento}$).

4.3.1.1 Motional Narrowing

Para a análise da evolução dos espectros de ressonância com a temperatura, foi utilizado somente os dados obtidos da componente lorentziana pelo fato desta estar ligada às regiões amorfas dos eletrólitos poliméricos que estão associadas com a condutividade iônica[1] . Como já foi visto na seção 1.4, a condução iônica envolve um processo permanente de solvatação/dessolvatação do cátion pela macromolécula assistido pelos movimentos segmentários do polímero[12]. Quanto maior a mobilidade das cadeias poliméricas, maior a facilidade com que elas podem mudar de

conformação para maximizar a interação com os íons do sal dissociado, principalmente com os cátions responsáveis por uma grande parcela da condução iônica destes materiais. Estes fatos justificam a escolha da componente lorentziana para obter importantes informações de caráter dinâmico das cadeias poliméricas que possuem maior grau de mobilidade, correspondendo as regiões amorfas dos complexos poliméricos.

Os resultados do estudo da largura de linha em função da temperatura são mostrados na **FIGURA 44**, **FIGURA 45** e **FIGURA 47**. Em todas elas se observa o fenômeno do estreitamento da linha de ressonância devido ao movimento.

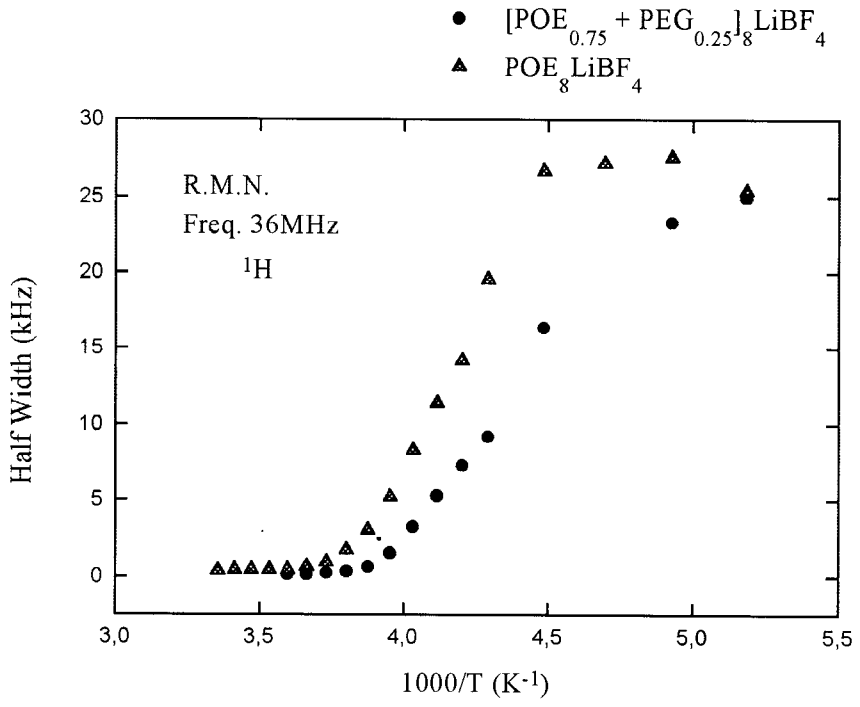

FIGURA 44 - Gráfico mostrando o estreitamento da largura de linha em função da temperatura para a blenda (x=0.75) e para o complexo puro (n=8).

O gráfico da **FIGURA** 44 mostra que o estreitamento da linha de ressonância do ^1H na blenda com x=0.75, ocorre numa temperatura inferior à temperatura do

estreitamento do complexo puro com n=8. Este fato concorda com os dados obtidos por DSC que mostram uma temperatura de transição vítrea (T_g) ligeiramente menor para a blenda em relação ao complexo puro, indicando que as regiões amorfas deste material adquirem mobilidade a uma temperatura menor que as regiões amorfas do complexo puro. Este fato está de acordo com os dados de RMN para o estreitamento da linha de ressonância do ^1H nas duas amostras como mostra a **FIGURA** 44.

As informações obtidas da temperatura de estreitamento por RMN são consistentes com os resultados de DSC e de condutividade, onde se observou que a condutividade da blenda com x=0.75 é ligeiramente maior que a condutividade do complexo puro com n=8 na região de altas temperaturas.

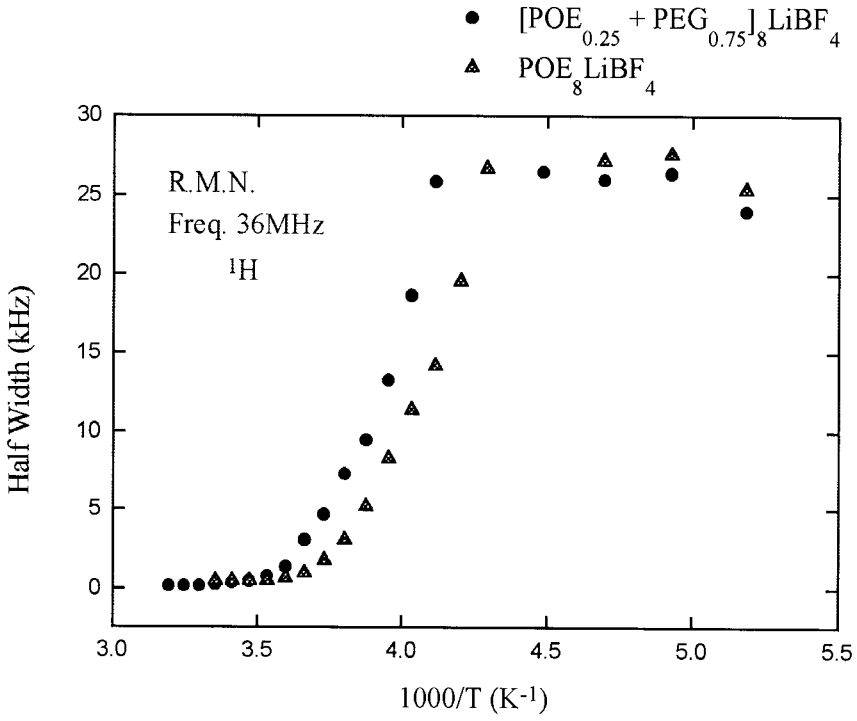

FIGURA 45 - Gráfico mostrando o estreitamento da largura de linha em função da temperatura para a blenda (x=0.25) e para o complexo puro (n=8).

O gráfico da **FIGURA** 45 mostra que o estreitamento da linha de ressonância do ^1H na blenda com x=0.25, ocorre numa temperatura ligeiramente superior (aproximadamente 7°C) a do complexo puro com n=8. Para esta composição x=0.25, verificou-se uma pequena discordância entre os dados obtidos por DSC que indicam uma T_g ligeiramente maior (cerca de 2.5°C) para o composto puro (n=8) em relação a blenda (x=0.25). No entanto, os dados de RMN parecem concordar com os dados de σ que mostram que a blenda é menos condutiva na faixa de temperatura que vai de 25°C até 50°C. Esta diminuição da condutividade pode ser devida a um menor grau de mobilidade das cadeias poliméricas da blenda em relação ao complexo puro conforme sugere os dados de ressonância para temperatura de estreitamento.

Este comportamento da condutividade com a temperatura parece estar de acordo com os dados de RMN para o tempo de correlação obtido por Arrhenius (seção 3.4.1.1.1) característico dos movimentos moleculares na região de baixas temperaturas (abaixo de 50°C) onde o modelo de Arrhenius para a condutividade também é válido. O gráfico da **FIGURA** 46 mostra esse comportamento para a blenda com x=0.25 e para o complexo puro com x=1.0.

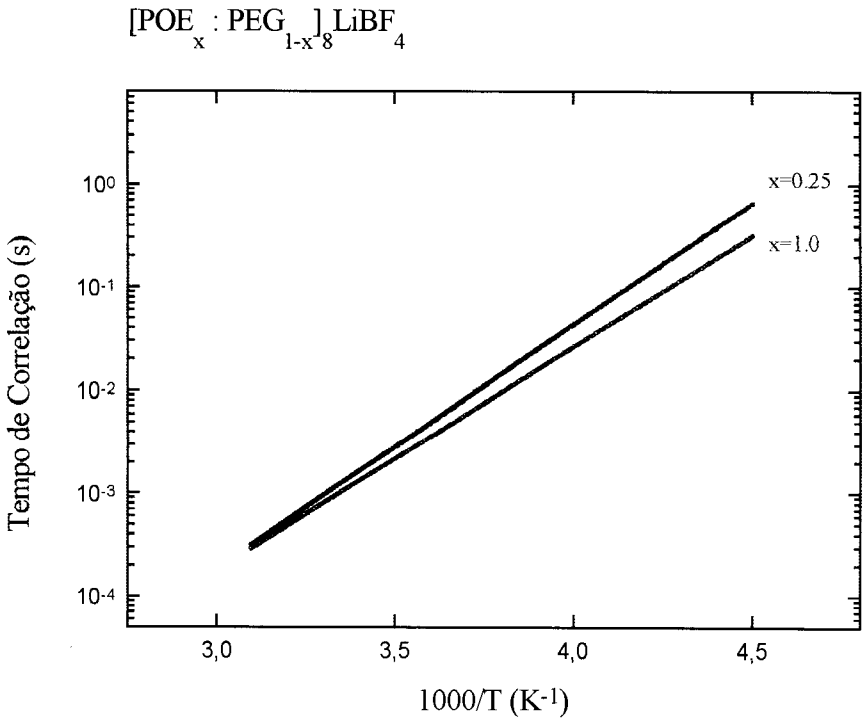

FIGURA 46 - Comportamento do τ_c (extraído de uma lei de Arrhenius) em função da temperatura para blenda (x=0.25) e para o complexo puro (x=0.1).

Neste gráfico pode-se notar que os movimentos moleculares da blenda (x=0.25) são mais lentos que os do complexo puro (x=1.0) na região de baixas temperaturas.

Nos complexos poliméricos deste trabalho, τ_c reflete o tempo característico das mudanças conformacionais das cadeias poliméricas (movimentos segmentários), sendo suficiente para uma análise qualitativa tomar a expressão que relaciona σ e τ_c (eq. 03 da seção 1.4) como a aproximação $\sigma.T \propto 1/\tau_c$. Como os movimentos moleculares na blenda com x=0.25 são mais lentos que os movimentos do complexo puro com x=1.0, obtêm-se que a blenda é menos condutiva no intervalo de temperatura considerado de forma a satisfazer a aproximação.

A análise dos dados obtidos pelas três técnicas de medidas revelou que embora a blenda com x=0.25 possua uma T_g ligeiramente menor que a do complexo puro com x=1.0, não significa neste caso que ela seja mais ou menos condutiva, apenas indica o início dos movimentos das cadeias dos polímeros POE e PEG. Para se prever o comportamento da condutividade, são necessárias medidas de RMN que possibilita obter informações à respeito da dinâmica das cadeias poliméricas (^1H), cujos movimentos estão associados com o processo permanente de solvatação/dessolvatação do cátion pela macromolécula dando origem a uma parcela da condução iônica. Também contribui para a condutividade, os movimentos reorientacionais e/ou translacionais do grupo $(BF_4)^-$ que ocorrem de forma independente aos movimentos segmentários. Além das medidas de RMN, são necessárias medidas de σ dos eletrólitos.

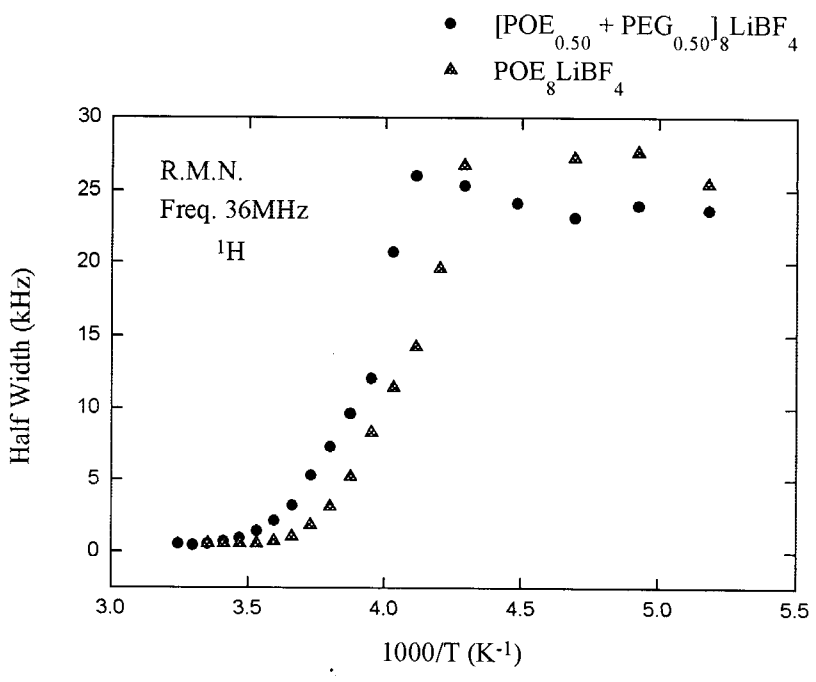

FIGURA 47 - Gráfico mostrando o estreitamento da largura de linha em função da temperatura para a blenda (x=0.50) e para o complexo puro (n=8).

O gráfico da **FIGURA** 47 mostra que o estreitamento da linha de ressonância do ^{1}H na blenda com x=0.50, ocorre numa temperatura superior (aproximadamente 8°C) a do complexo puro com n=8. Para essa composição x=0.50 verificou-se uma certa concordância com os dados obtidos por DSC que indicam uma T_g ligeiramente maior (cerca de 1°C) para a blenda em relação ao complexo puro. No entanto, pelo fato da diferença entre as temperaturas de transição vítrea dos dois compostos ser muito pequena, não se pode afirmar com certeza que um material possui maior ou menor condutividade que o outro. Porém, devido aos movimentos das cadeias poliméricas da blenda (x=0.50) iniciarem após aos movimentos das cadeias do complexo puro (n=8), é válida a suspeita de que para esta composição x=0.50, obtêm-se um complexo ligeiramente menos condutivo.

Para verificar se a blenda com x=0.50 é realmente menos condutiva, foi plotado através de um modelo de Arrhenius, o gráfico do tempo de correlação obtido dos dados extraídos de largura de linha de ressonância, em função do inverso da temperatura na região de baixas temperaturas (abaixo de ≈50°C).

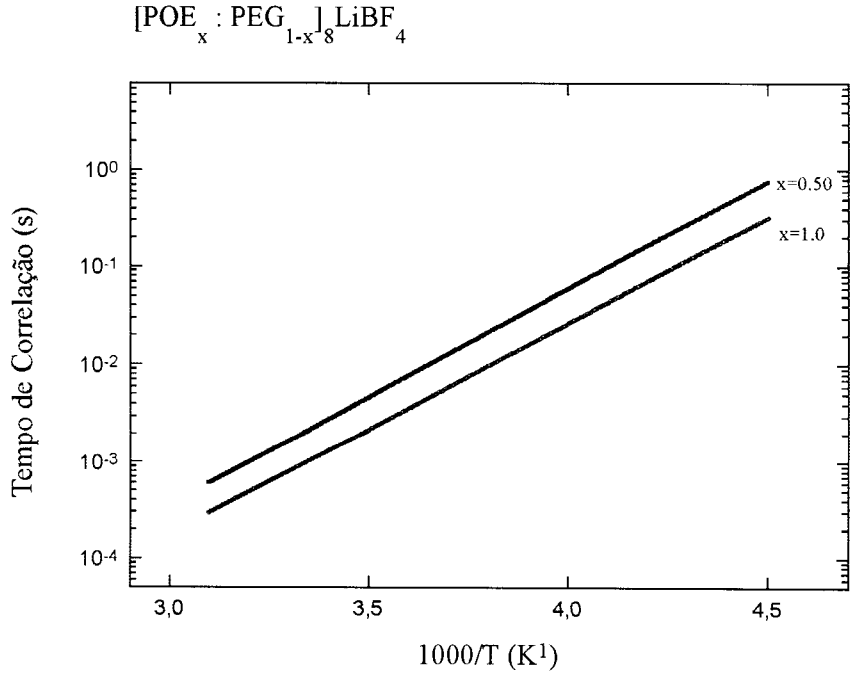

FIGURA 48 - Comportamento do τ_c (extraído de uma lei de Arrhenius) em função da temperatura para blenda (x=0.50) e para o complexo puro (x=0.1).

Neste gráfico nota-se claramente que os movimentos moleculares da blenda (x=0.50) são mais lentos que os do complexo puro em toda a extensão de temperatura. Já que τ_c é maior, então a condutividade σ é menor para que a proporcionalidade $\sigma.T \propto 1/\tau_c$ seja satisfeita. Os dados obtidos das medidas de σ estão totalmente de acordo com estes resultados, mostrando que a blenda com x=0.50 é sempre menos condutiva que o complexo puro com n=8.

TABELA 4 - Dados obtidos do estreitamento da linha de ressonância do ^1H para os complexos $[POE_x + PEG_{1-x}]_8LiBF_4$.

Complexos	E_a (eV)	τ_0 (s)	$T_{estreitamento}$ (°C)	$\Delta\nu_{rl}$ (kHz)	$\Delta\nu_r$ (kHz)
x = 0.25	0.47 ± 0.03	1.5×10^{-11}	-15 ± 3	25.8 ± 1.3	0.37 ± 0.30
x = 0.50	0.44 ± 0.05	8.3×10^{-11}	-13 ± 3	24.3 ± 1.5	0.60 ± 0.20
x = 0.75	0.40 ± 0.05	6.1×10^{-11}	-35 ± 3	24.2 ± 0.9	0.36 ± 0.25
x = 1.0	0.43 ± 0.03	5.8×10^{-11}	-20 ± 3	26.7 ± 1.1	0.52 ± 0.14

Os valores para a largura de linha da rede rígida ($\Delta\nu_{rl}$) indicados pela **TABELA** 4, foram obtidos da média das larguras de linha na faixa de temperatura entre ≈-50°C até ≈-80°C (**FIGURA** 44, **FIGURA** 45 e **FIGURA** 47). Para os valores da largura de linha da rede residual ($\Delta\nu_r$), foi utilizado o mesmo método de médias para os valores de larguras de linha que permanecem constantes após o processo de estreitamento. Através desses dois parâmetros, bem como dos dados de largura de linha, foi possível obter utilizando-se da expressão modificada BPP (eq. 86), o tempo de correlação característico dos movimentos moleculares. Apesar dos complexos poliméricos de uma forma geral não apresentarem um comportamento exatamente igual ao previsto pelo modelo BPP que prevê uma dependência quadrática com a frequência, a eq. 86 se constitui numa forma simples e aproximada de parametrizar os dados extraídos das medidas de RMN.

Sabendo que a dependência entre o τ_c e a temperatura é descrita por um relação de Arrhenius (eq. 89), foi possível chegar aos valores da energia de ativação (E_a) e ao pré-fator do tempo de correlação (τ_0) conforme relaciona a **TABELA** 4.

A **TABELA** 4 mostra ainda a temperatura em que se observa o estreitamento da linha de ressonância, que indica a presença dos movimentos moleculares. Esta temperatura foi obtida no meio ponto da reta ajustada para os valores de largura de linha limitados entre $\Delta\nu_{rl}$ e $\Delta\nu_r$.

Observa-se na **TABELA** 4 que os valores obtidos para a energia de ativação (E_a) das blendas poliméricas, aumentam com o aumento da concentração de PEG nos complexos, enquanto que o pré-fator do tempo de correlação (τ_0) se mantém aproximadamente constante (10^{-11} - 10^{-10} s). Um comportamento semelhante foi observado nos valores da E_a extraídos dos dados de condutividade através de uma lei de Arrhenius na região de temperaturas abaixo de ≈50°C (seção 4.2, **TABELA** 3), onde se observa um acréscimo na E_a com o aumento de PEG nas blendas. Apesar das medidas de largura de linha (RMN) e condutividade mostrarem a mesma tendência para a E_a, este não é um comportamento geral encontrado em outras blendas poliméricas. Abraham *et al*[35] utilizando-se de uma lei de Arrhenius na faixa de temperatura abaixo de ≈60°C, obteve um comportamento oposto para a E_a. Ele verificou que quando a concentração do polímero MEEP, poly[bis-(methoxyethoxyethoxide)phosphazenel], aumentava nas blendas [$MEEP_x$: POE_{1-x}]$_{7.7}LiBF_4$, os respectivos valores da E_a diminuíam (0.73eV para x=0.50; 0.59eV para x=0.60; 0.49eV para x=0.70). A energia de ativação que pode ser extraída dos dados de T_2 (RMN) do ^1H de Wang *et al*[4] para a blenda [0.5POE : 0.5PEG_{600}]$_9LiCF_3SO_3$, está entre 0.3eV à 0.4eV. Este valor está próximo dos valores encontrados para E_a das blendas estudadas nesta dissertação. As energias de ativação extraídas dos dados de largura de linha (RMN) do ^7Li de Adamic *et al*[36] para as blendas (MEEP : POE)$_nLiClO_4$, também apresentaram valores próximos das energias das blendas deste

trabalho de dissertação. Os valores encontrados foram: 0.18eV para blenda de proporção (46/38) e n=10, e 0.33eV para blenda (60/26) e n=12.

Os valores da temperatura de estreitamento ($T_{estreitamento}$) dos complexos poliméricos relacionados na **TABELA** 4, apresentam uma considerável diferença entre os seus respectivos valores da T_g (cerca de 20°C acima de T_g). Esta diferença poderia ser atribuída ao fato de que na $T_{estreitamento}$ já existiriam movimentos moleculares, enquanto que na T_g estes movimentos estariam apenas começando. Ao tomar a $T_{estreitamento}$ de cada complexo polimérico como sendo a temperatura onde se inicia o processo de estreitamento, ou seja, quando iniciam os movimentos moleculares, a diferença entre esta temperatura com a T_g de cada complexo se reduz para cerca de 5°C. Verifica-se dessa forma que tanto a T_g como a $T_{estreitamento}$ tomada no início do processo de estreitamento, correspondem ambas a um mesmo processo físico que ocorre nos materiais poliméricos. Este processo diz respeito ao início dos movimentos das cadeias poliméricas da fase amorfa à partir de uma determinada temperatura. Adamic *et al*[36] mediu os valores de largura de linha do ^7Li das blendas $(MEEP/POE)_nLiClO_4$ (46/38 com n=[O]/[Li]=10 e 60/26 com n=12), $(MEEP/POE)_nLiBF_4$ (47/38 com n=10 e 62/26 com n=11) e $(MEEP/PPO)_nLiClO_4$ (48/39 com n=11), além dos complexos puros $MEEP_nLiClO_4$ (n=16) e PPO_nLiClO_4 (n=8). Ele verificou que todas as amostras mostraram claramente que a temperatura do princípio do processo de estreitamento corresponde a T_g. Este fato está plenamente de acordo ao encontrado neste trabalho que diz respeito a correspondência entre a $T_{estreitamento}$ tomada no princípio do estreitamento com a T_g, pois nos eletrólitos poliméricos, sabe-se que os movimentos do ^7Li estão correlacionados com os movimentos das cadeias poliméricas[12].

A **TABELA** 4 mostra que os valores da largura de linha da rede residual ($\Delta\nu_r$) apresentam pequenas diferenças. Deveria-se esperar que estes valores fossem todos iguais para os complexos, já que no limite da rede residual (após o processo de estreitamento) todas as composições apresentam exclusivamente uma única fase amorfa onde se encontram cadeias poliméricas com alta mobilidade, responsáveis em promediar as interações dipolares a valores próximos de zero. Dessa forma, o segundo momento M_2 dos espectros de ressonância que mede a intensidade das interações dipolares, seria muito pequeno, levando a valores de largura de linha ΔH próximos a zero independentemente da composição dos eletrólitos. No entanto esse fato não se verifica como mostra a **TABELA** 4. A explicação para estas pequenas diferenças entre os valores de $\Delta\nu_r$ se deve a contribuição da inomogeneidade do campo magnético B_0 no campo local visto por cada spin nuclear, produzindo pequenos desvios na frequência de ressonância de Larmor como mostra a **FIGURA** 30.

Os valores da largura de linha da rede rígida ($\Delta\nu_{rl}$) mostrados na **TABELA** 4 não sofrem variações dentro da margem de erro das medidas. Este fato indica que o segundo momento M_2 do ^1H associado a rede rígida permanece aproximadamente igual para todos os complexos, o que é um resultado de certa forma inesperado pois para as várias composições preparadas, as interações dipolares entre ^1H - ^1H (dominantes nos complexos) e ^1H - X (X = ^{19}F, ^7Li) deveriam apresentar diferenças devido as diferentes estruturas conformacionais adquirida pelas cadeias poliméricas de cada complexo.

Para se obter um valor mais preciso para o M_2 da rede rígida, deve-se utilizar a técnica de RMN de alta resolução capaz de separar a contribuição entre os pares de spin do grupo CH_2 das cadeias poliméricas. Também é necessário levar em conta a contribuição dos spins dentro das cadeias (contribuição intra-molecular) e fora das cadeias (contribuição inter-molecular), além das contribuições ^1H - X (X = ^{19}F, ^7Li). A soma de todas essas contribuições resulta num valor correto para o M_2 da rede rígida nos eletrólitos (blendas e complexo puro) deste trabalho, no entanto, estes cálculos não foram feitos aqui.

4.3.2 Taxa de relaxação spin-rede do ^1H

Pelo fato dos eletrólitos poliméricos possuírem heterogeneidade de fases, pode-se esperar que a medida do tempo de relaxação spin-rede reflita essa natureza multifásica. Em todas as composições dos eletrólitos estudados neste trabalho, foi observado nas medidas do tempo de relaxação spin-rede (T_1) uma recuperação da magnetização de equilíbrio de forma bi-exponencial, sobretudo nas regiões de temperaturas próximas a T_g de cada composto (**FIGURA 49**). Este comportamento indica uma co-existência de fases amorfas e cristalinas nestes complexos.

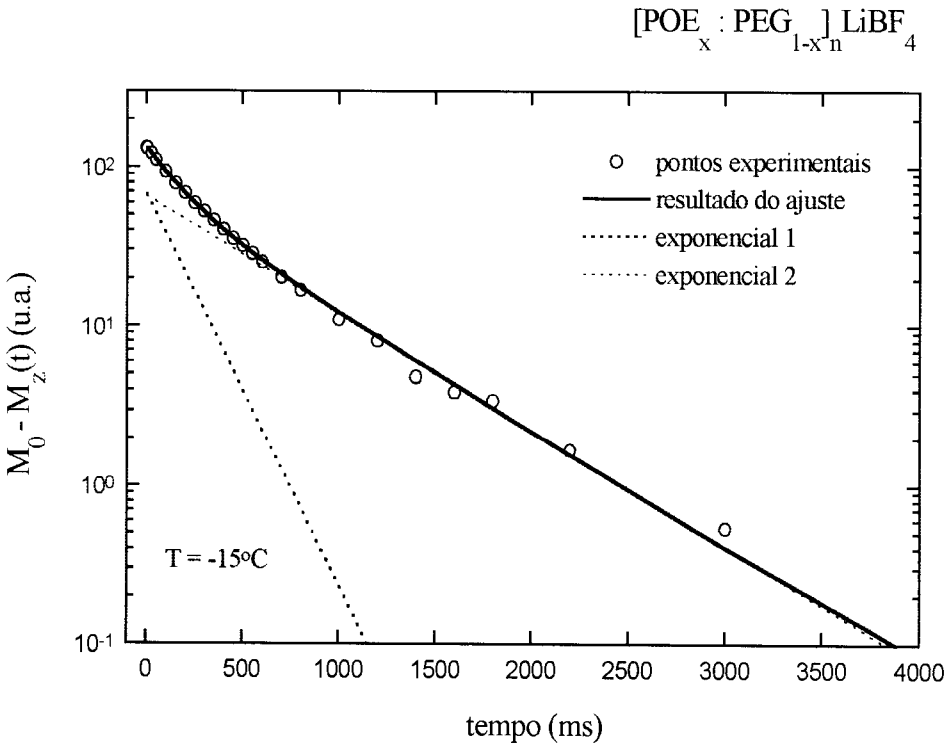

FIGURA 49 - Curva de recuperação da magnetização de equilíbrio M_0 (escala logarítmica) em função do tempo de aquisição τ, para a blenda com x=0.50 e n=8.

Através da curva mostrada na **FIGURA 49**, ajustam-se duas exponenciais na forma da eq. 90 para se obter dois tempos característicos para a relaxação longitudinal. Uma alternativa de interpretação para estes dois tempos de relaxação seria a de associá-los às fases em que se encontram os eletrólitos poliméricos[34] (amorfa ou cristalina).

Associa-se ao tempo de relaxação longo extraído do ajuste às fases cristalinas dos complexos poliméricos, enquanto que o tempo de relaxação curto, associa-se às fases amorfas dos eletrólitos. O motivo que levou a esta associação se encontra nas próprias curvas de recuperação da magnetização de equilíbrio (M_0). Foi observado que próxima a temperatura de fusão dos compostos, as duas componentes da curva

da magnetização se fundem em uma única componente com um único tempo de relaxação característico. Este fato se deve a fusão das fases cristalinas, resultando numa única fase com alta mobilidade das cadeias poliméricas, as fases amorfas. Para as regiões de temperaturas próximas a T_g, as curvas de recuperação de M_0 sempre apresentaram duas componentes associadas a dois tempos de relaxação característicos correspondentes às fases cristalina e amorfa. No entanto, na temperatura limite em que as duas componentes se fundem em uma única, tem-se uma apreciável quantidade de fase amorfa que se torna ainda mais expressiva à temperaturas maiores que a temperatura limite, e menos expressiva à temperaturas menores. Ao se fazer o ajuste da curva de recuperação da magnetização à temperaturas ligeiramente menores que a temperatura limite, onde ainda há uma certa predominância de fases amorfas, encontrou-se que a exponencial utilizada para se obter o tempo de relaxação curto possuía uma amplitude maior que a exponencial associada ao tempo longo. Como essa amplitude corresponde a M_0 (eq. 90), e M_0 é proporcional ao número de spins nucleares (prótons) que estão relaxando, então ao tempo de relaxação curto associa-se as fases amorfas, já que nessa faixa de temperatura existem mais prótons nessa fase.

Como já foi visto na seção 4.3.1.1, a fase amorfa dos eletrólitos poliméricos é a principal responsável pela condutividade iônica destes materiais[1], dessa forma foi utilizado o tempo de relaxação curto (associado à fase amorfa) para se obter importantes informações à respeito da dinâmica das cadeias poliméricas. Porém, à partir da temperatura de fusão dos complexos, foi feito um ajuste da curva de recuperação de M_0 utilizando-se uma única exponencial que fornecia um único tempo

de relaxação refletindo a dinâmica das fases amorfas e das cristalina que sofreram fusão.

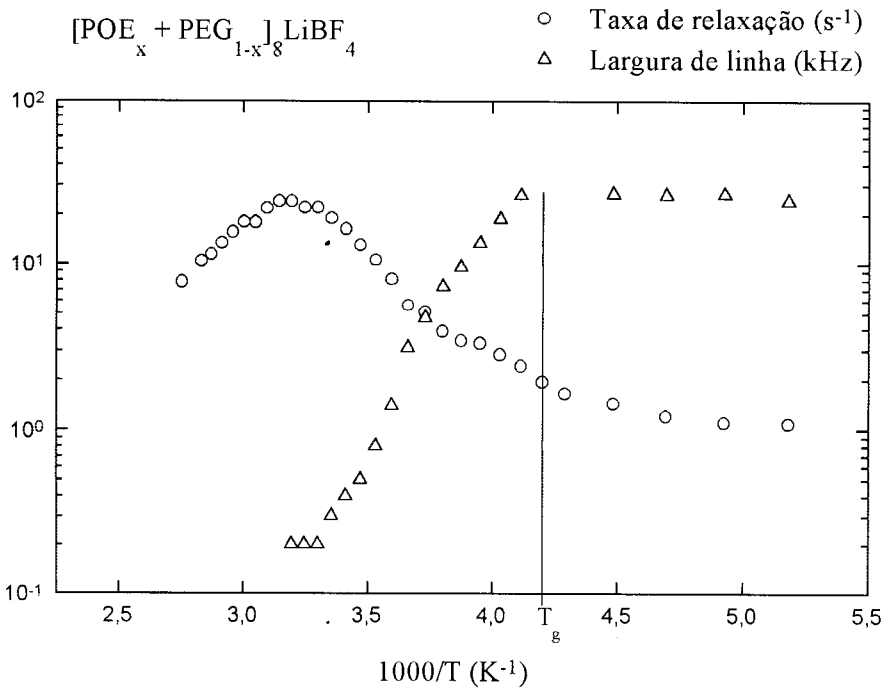

FIGURA 50 - Gráfico logarítmico da taxa de relaxação ($1/T_1$) e largura de linha (ΔH) em função da temperatura para a blenda com x=0.25.

A **FIGURA 50** dos gráficos de $1/T_1$ e ΔH do ^1H para a blenda com x=0.25, em função da temperatura, mostra que ambos os processos iniciam à partir da T_g do complexo. Este fato indica que a taxa de relaxação e o estreitamento da linha de ressonância são governados pelo mesmo mecanismo. Este mecanismo corresponde aos movimentos segmentários das cadeias poliméricas.

Em alguns gráficos da taxa de relaxação ($1/T_1$) em função do inverso da temperatura (1000/T), foi observado uma certa assimetria nas curvas de $1/T_1$. Em particular, esta diferença é mais expressiva para a blenda com composição x=0.50. Também foi observado uma curva assimétrica na blenda com x=0.25, no entanto de

uma forma um pouco menos expressiva. Esta assimetria poderia ser atribuída a existência de duas possíveis dinâmicas moleculares diferentes para as cadeias poliméricas do POE e PEG.

Os resultados do estudo da taxa de relaxação spin-rede em função da temperatura, mostraram a presença de um único máximo de $1/T_1$ para a blenda com x=0.75 e para o complexo puro (**FIGURA 51**). Para as blendas com x=0.25 e 0.50, observou-se a presença de dois máximos sobrepostos de $1/T_1$ (**FIGURA 53** e **FIGURA 57**).

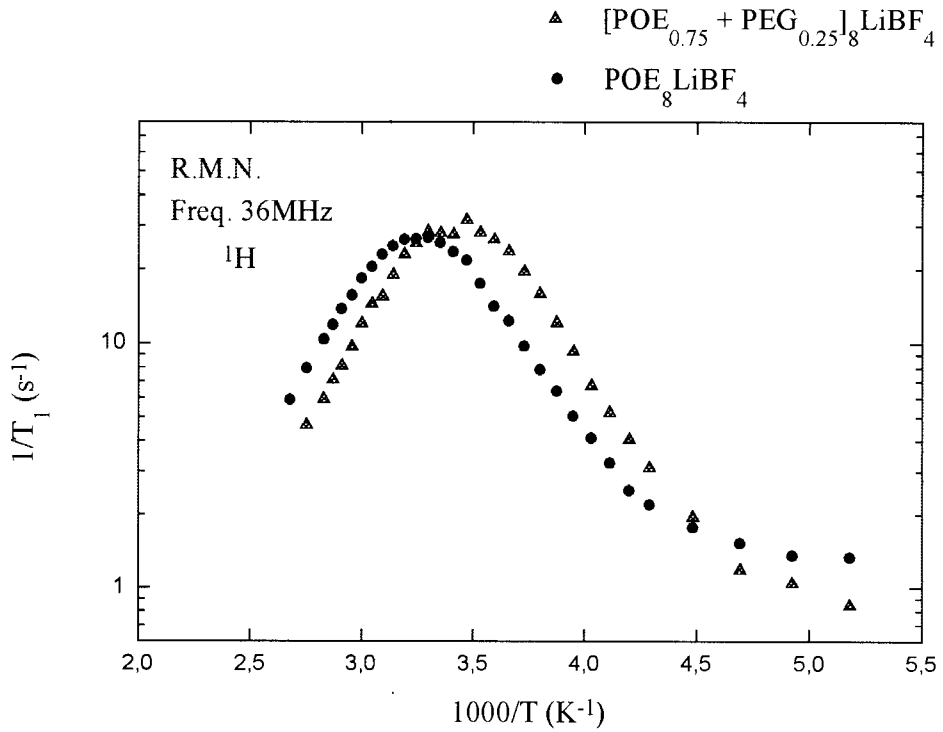

FIGURA 51 - Gráfico mostrando a variação de $1/T_1$ em função da temperatura na blenda com x=0.75 e no complexo puro com n=8.

A **FIGURA 51** mostra que o máximo da taxa de relaxação ($1/T_1$) para a blenda com x=0.75 está ligeiramente deslocado para uma temperatura mais baixa que o máximo de $1/T_1$ do complexo puro com n=8. Este resultado parece indicar que a

mobilidade das cadeias poliméricas na blenda é maior que a do complexo puro. Os dados obtidos por DSC mostraram que a T_g na blenda com x=0.75 é um pouco menor que a T_g do complexo puro com n=8 (ver **TABELA 2**, seção 4.1), confirmando os dados de RMN sobre a temperatura do máximo de $1/T_1$.

Foi encontrado que a energia de ativação, $\mathbf{E_a}$, extraída da parte da curva acima da temperatura do máximo de $1/T_1$, da blenda é ligeiramente superior (0.31eV) que a $\mathbf{E_a}$ do complexo puro (0.27eV). As energias de ativação da blenda com x=0.75 e do complexo puro com n=8, extraídas dos dados de condutividade (ver **TABELA 3**, seção 4.2), mostraram um comportamento semelhante, no entanto a diferença entre as energias é bem maior, aproximadamente 0.2eV.

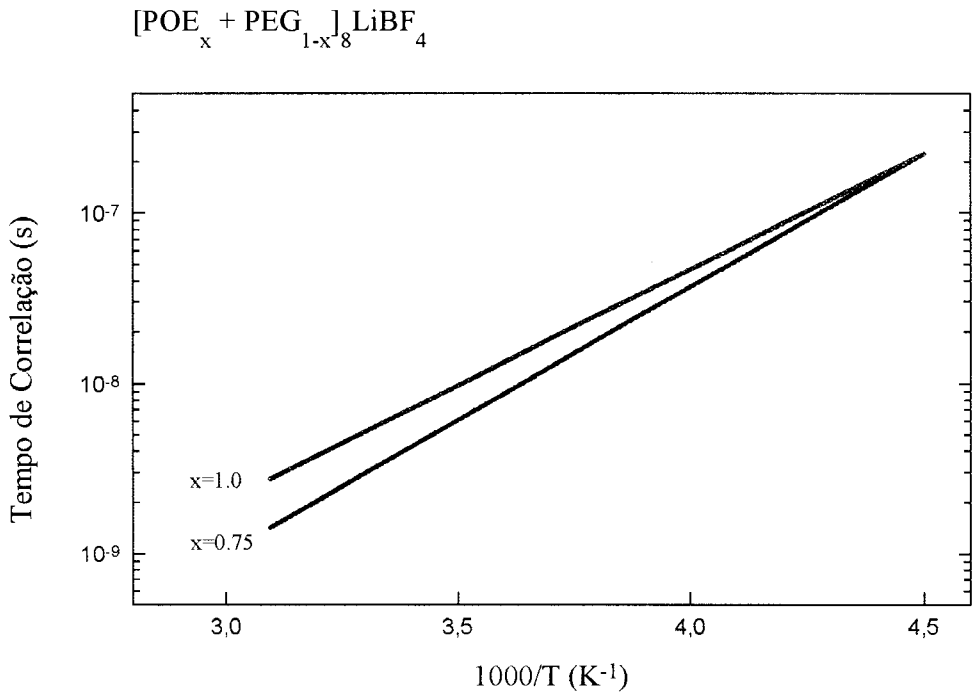

FIGURA 52 - Comportamento do tempo de correlação (obtido por T_1) em função da temperatura para blenda (x=0.75) e para o complexo puro (x=0.1).

O gráfico da **FIGURA 52** mostra claramente que a blenda com x=0.75, possuí movimentos moleculares sempre mais rápidos que o complexo puro com x=1.0 exceto na região de baixas temperatura (aproximadamente -80°C até -40°C), onde os movimentos dos dois complexos estão "congelados". Este fato indica que a mobilidade para o cátion Li^+ também é maior na blenda, já que os movimentos deste estão correlacionados com os movimentos da cadeia polimérica[12]. A análise deste gráfico revela que a blenda com x=0.75 é mais condutiva que o complexo puro com x=1.0, pois os valores obtidos para o τ_c nesta composição de x=0.75 e na faixa de temperatura abaixo de ≈50°C são menores, de forma a se ter um σ maior já que $\sigma.T \propto 1/\tau_c$ (eq. 3, seção 1.4). Este dados estão parcialmente de acordo aos obtidos pelas medidas de condutividade que mostraram que a blenda com x=0.75 é mais condutiva à partir de ≈30°C, e não em toda extensão de temperatura como mostra o gráfico da **FIGURA 52**.

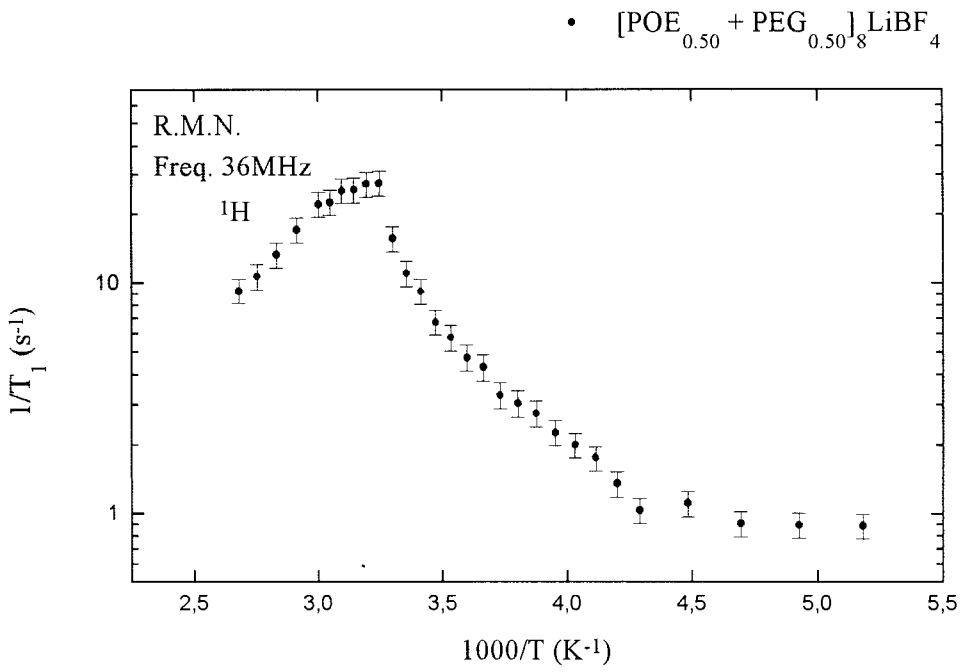

FIGURA 53 - Gráfico mostrando a variação de $1/T_1$ em função da temperatura na blenda com x=0.50.

Na **FIGURA 53,** observa-se uma assimetria bem evidente das curvas da taxa de relaxação entre as regiões de alta e baixa temperatura (antes e depois do máximo de $1/T_1$) para a blenda com x=0.50. Esta assimetria sugere a presença de duas dinâmicas diferentes entre as cadeias poliméricas do POE e PEG, refletindo numa possível divisão entre os tempos de correlação de cada polímero. É provável que nestas blendas se produza, ao menos para uma dada composição x, um certo ordenamento entre as duas cadeias poliméricas, como por exemplo a cadeia curta se ordenando em torno da cadeia mais longa. Seriam necessários mais estudos complementares para verificar esta possibilidade.

Para tentar identificar estas duas dinâmicas separadamente, foi feito um ajuste da curva de $1/T_1$ da blenda com x=0.50 utilizando-se duas curvas lorentzianas sobrepostas. Os resultados deste ajuste estão mostrados na **FIGURA 54** e **FIGURA 55**.

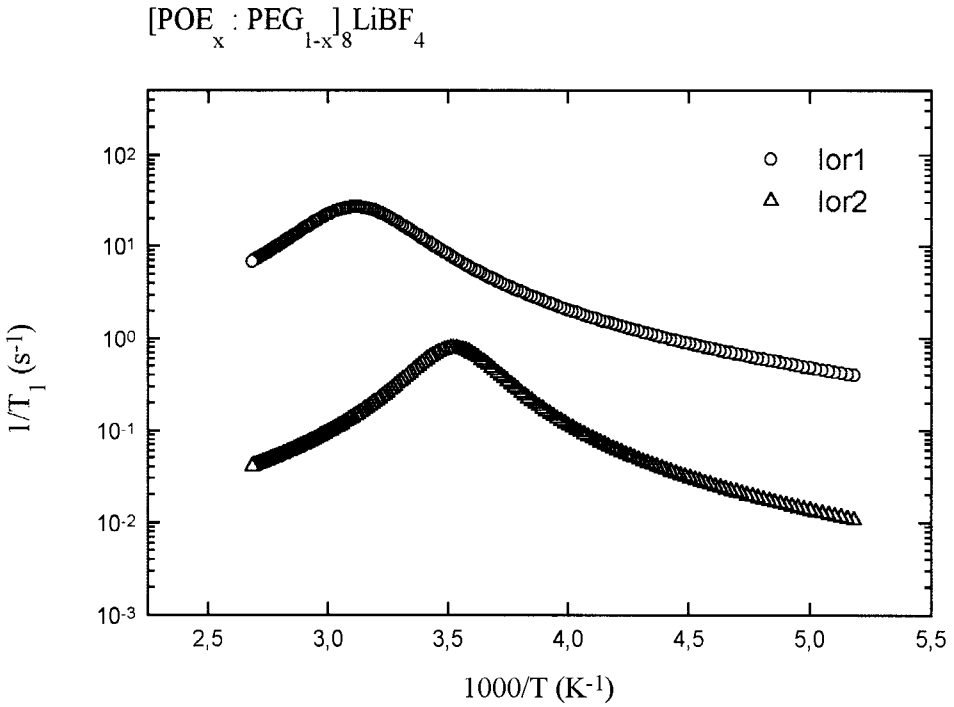

FIGURA 54 - Curvas lorentzianas utilizadas para o ajuste de $1/T_1$ da blenda com x=0.50.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

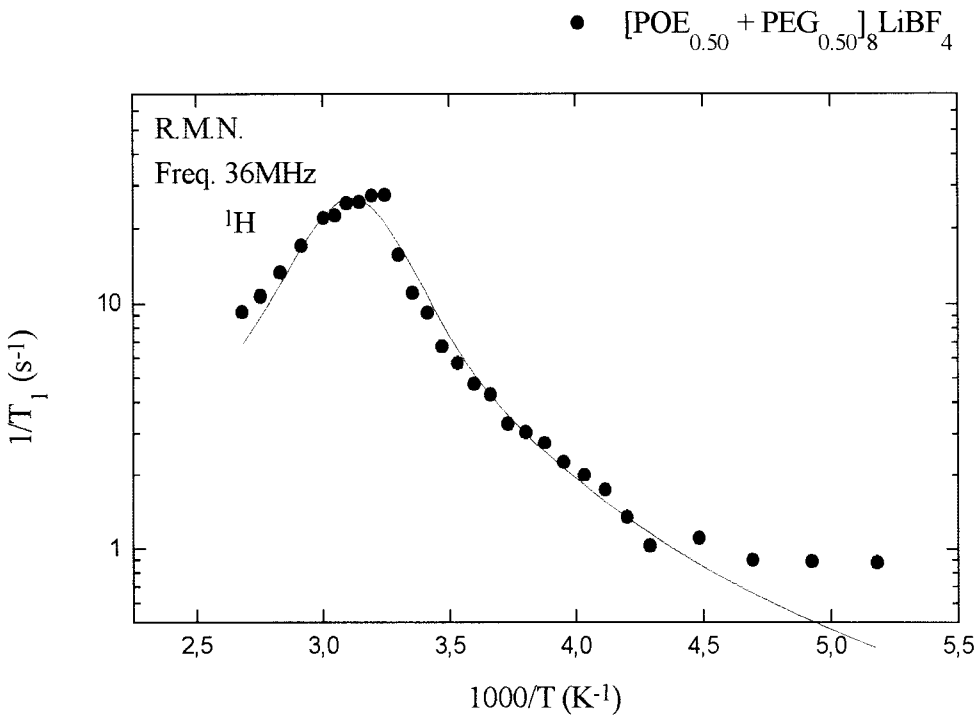

FIGURA 55 - Resultado da superposição das duas curvas lorentzianas sobre a curva de $1/T_1$.

O gráfico da **FIGURA 54** revela a presença de dois pontos de máximo das curvas ajustadas, que poderiam ser associados com a temperatura do máximo de $1/T_1$ dos polímeros em separado. Para a curva identificada como **lor1**, que apresenta um máximo numa temperatura maior ($T(1/T_{1máx}) \approx 48°C$) que o máximo da curva identificada como **lor2** ($T(1/T_{1máx}) \approx 11°C$), associa-se a dinâmica das cadeias poliméricas do polímero POE. Esta associação é feita pelo fato de que o máximo de $1/T_1$ do complexo puro (que só contém POE) com n=8, ocorre numa temperatura (≈35°C) que está mais próxima da temperatura do máximo da curva **lor1**. A curva remanescente, **lor2**, que possuí uma

temperatura de máximo menor, é associada com a dinâmica das cadeias poliméricas do PEG.

Os parâmetros extraídos das curvas ajustadas, referentes a energia de ativação (E_a) e ao pré-fator do tempo de correlação (τ_0), permitem identificar as duas dinâmicas dos polímeros separadamente na blenda com x=0.50.

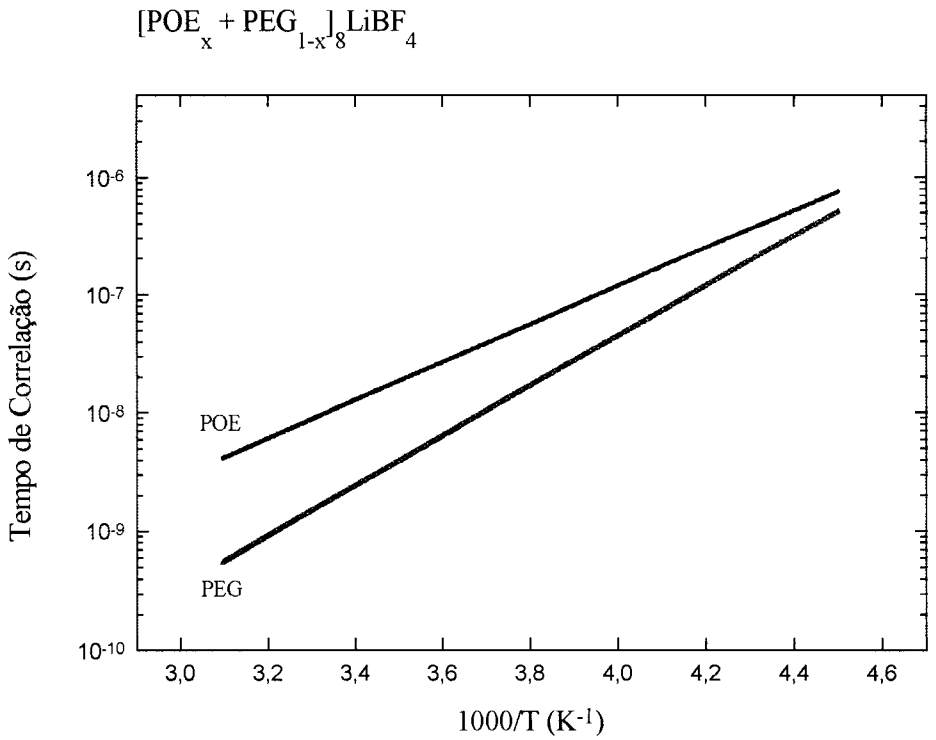

FIGURA 56 - Comportamento do tempo de correlação em função da temperatura para a dinâmica das cadeias do POE e PEG na blenda com x=0.50.

O gráfico da **FIGURA 56** revela que os movimentos das cadeias poliméricas do POE são sempre mais lentos que os movimentos das cadeias do PEG na faixa de temperatura analisada. Este fato pode ser devido as diferenças de tamanho entre as duas cadeias. As cadeias poliméricas do POE sendo mais longas (da ordem de μm), apresentam maiores dificuldades em se movimentar, enquanto que que as cadeias

poliméricas do PEG que são bem mais curtas (da ordem de nm), os movimentos se processam sem muita dificuldade.

A **TABELA 5** resume todos os dados obtidos à partir do estudo de $1/T_1$ na blenda com x=0.50, referentes a dinâmica dos dois polímeros.

TABELA 5 - Dados obtidos do estudo de $1/T_1$ do ^1H para a blenda com x=0.50.

polímero	E_a (eV)	τ_0 (s)	T(°C) para o máximo de $1/T_1$
POE	0.32	4.25×10^{-14}	321.0
PEG	0.42	1.57×10^{-16}	283.8

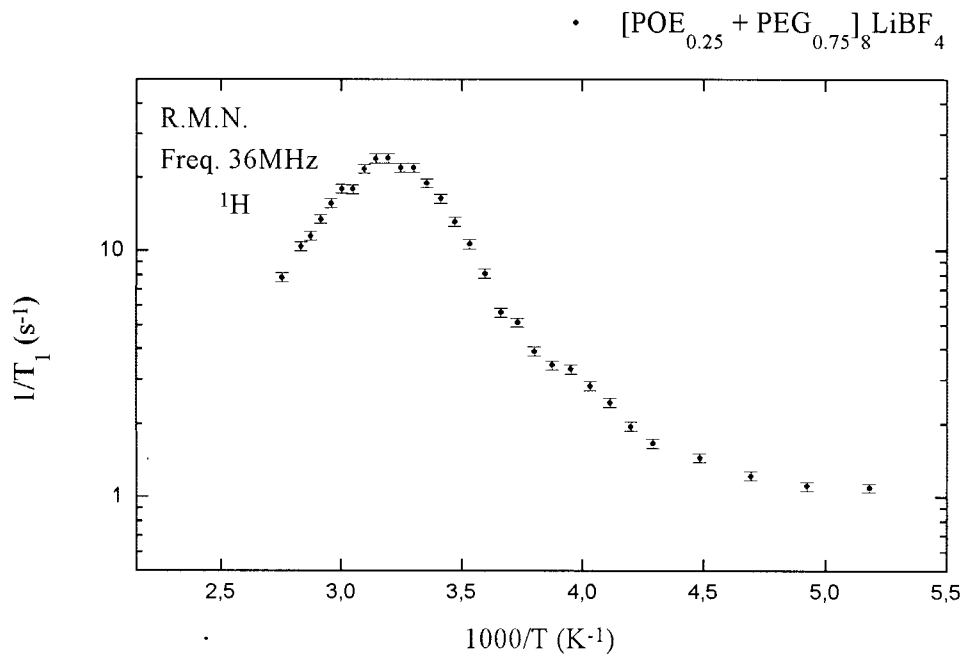

FIGURA 57 - Gráfico mostrando a variação de $1/T_1$ em função da temperatura na blenda com x=0.25.

O gráfico da **FIGURA 57** mostra uma assimetria das curva da taxa de relaxação nas regiões de alta e baixa temperatura (antes e depois do máximo de

$1/T_1$) para a blenda com x=0.25. Da mesma forma que anteriormente são identificadas duas dinâmicas diferentes. Fazendo um ajuste da curva de $1/T_1$ da blenda com x=0.25 através de duas curvas lorentzianas sobrepostas, chega-se aos resultados mostrados pela **FIGURA 58** e **FIGURA 59**.

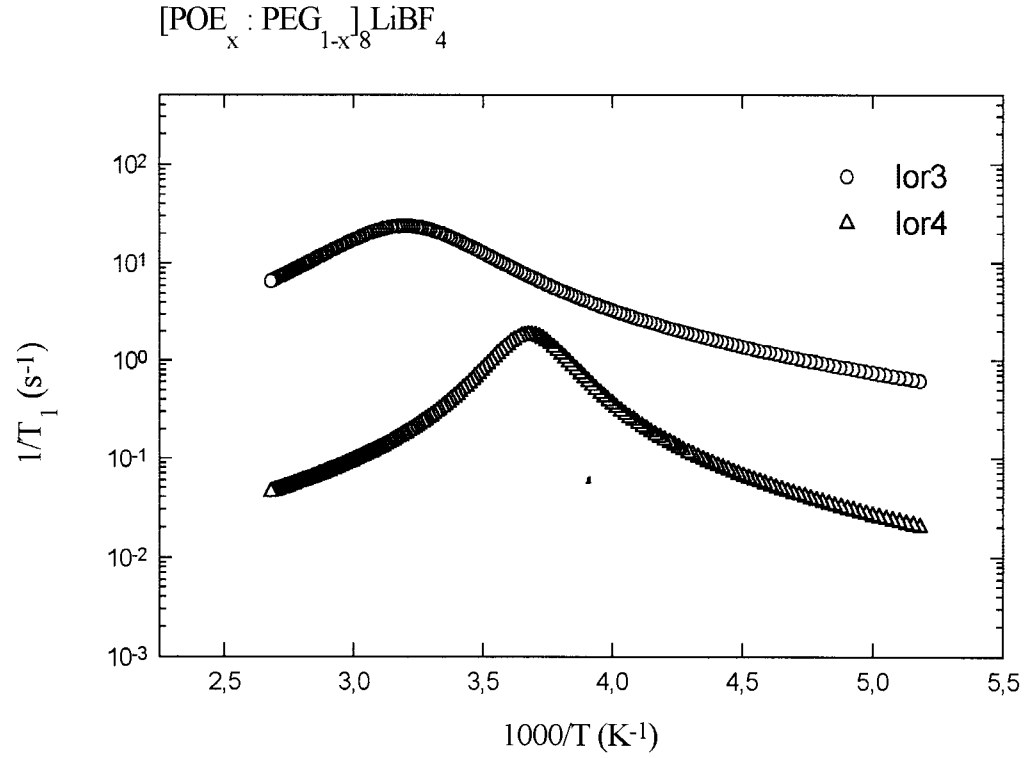

FIGURA 58 - Curvas lorentzianas utilizadas para o ajuste de $1/T_1$ da blenda com x=0.25.

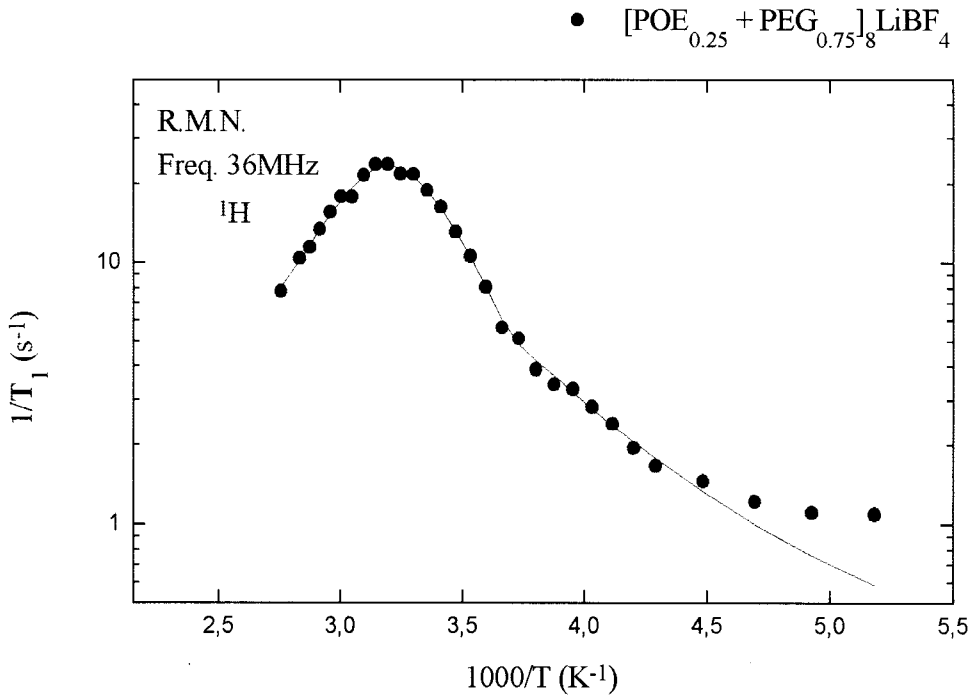

FIGURA 59 - Resultado da superposição das duas curvas lorentzianas sobre a curva de $1/T_1$.

Assim como no caso da blenda com x=0.50, associa-se a curva identificada como **lor3**, que apresenta um máximo numa temperatura maior ($T(1/T_{1máx}) \approx 40°C$) que o máximo da curva identificada como **lor4** ($T(1/T_{1máx}) \approx 0°C$), a dinâmica das cadeias poliméricas do polímero POE, já que o máximo de $1/T_1$ do complexo puro (que só contém POE) com n=8, ocorre numa temperatura (≈35°C) que está mais próxima da temperatura do máximo da curva **lor3**. A curva remanescente, **lor4**, que possuí uma temperatura de máximo menor, é associada com a dinâmica das cadeias poliméricas do PEG.

Os parâmetros extraídos das curvas ajustadas, referentes a energia de ativação (E_a) e ao pré-fator do tempo de correlação (τ_0), permitem identificar as duas dinâmicas de cada polímero separadamente na blenda com x=0.25.

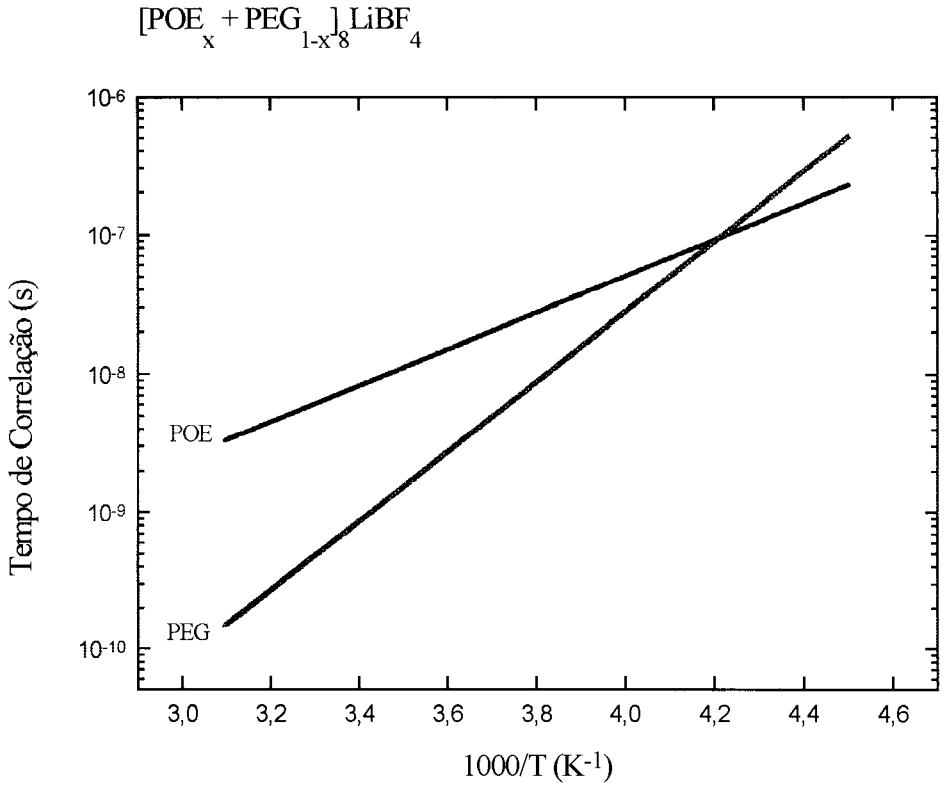

FIGURA 60 - Comportamento do tempo de correlação em função da temperatura para a dinâmica das cadeias do POE e PEG na blenda com x=0.25.

O gráfico da **FIGURA 60** revela que os movimentos das cadeias poliméricas do POE para temperaturas entre ≈-55°C à ≈-35°C (baixas temperaturas), são ligeiramente mais rápidos que os movimentos das cadeias do PEG nesse intervalo de baixa temperatura. No entanto, à partir de ≈-35°C os movimentos segmentários do PEG passam a ser mais rápidos que os movimentos das cadeias do POE. Uma possível explicação para esse fato seria que à baixas temperaturas, os polímeros, POE e PEG, apresentam baixas mobilidades de suas cadeias, porém essa mobilidade é menor ainda nas cadeias poliméricas do PEG. Os resultados das curvas apresentadas na **FIGURA 60**, sugerem que à partir de ≈-35°C, as cadeias do PEG mais curtas,

apresentam menos dificuldades em se movimentar, e de fato seus movimentos tornam-se bem mais rápidos que os movimentos das longas cadeias do POE.

A **TABELA 6** resume todos os dados obtidos à partir do estudo de $1/T_1$ na blenda com x=0.50, referentes a dinâmica dos dois polímeros.

TABELA 6 - Dados obtidos do estudo de $1/T_1$ do ^1H para a blenda com x=0.25.

polímero	E_a (eV)	τ_0 (s)	T(°C) para o máximo de $1/T_1$
POE	0.26	2.93×10^{-13}	313.2
PEG	0.50	2.42×10^{-18}	271.7

4.4 R.M.N. do ^{19}F

Com a finalidade de se caracterizar a dinâmica do grupo $(BF_4)^-$ dissociado pelas cadeias poliméricas, e que podem apresentar movimentos do tipo reorientacionais como também translacionais, foram feitas medidas de RMN do ^{19}F referentes a largura de linha (ΔH) e taxa de relaxação ($1/T_1$). As amostras analisadas foram as blendas $[POE_x : PEG_{1-x}]_8LiBF_4$ e o complexo puro POE_8LiBF_4.

4.4.1 Medidas de largura de linha

Os resultados do estudo da evolução da largura de linha em função da temperatura estão relacionados na **FIGURA 61**. Em todas as curvas obtidas de

largura de linha (ΔH), se observa o fenômeno do estreitamento da linha de ressonância devido a existência de movimentos.

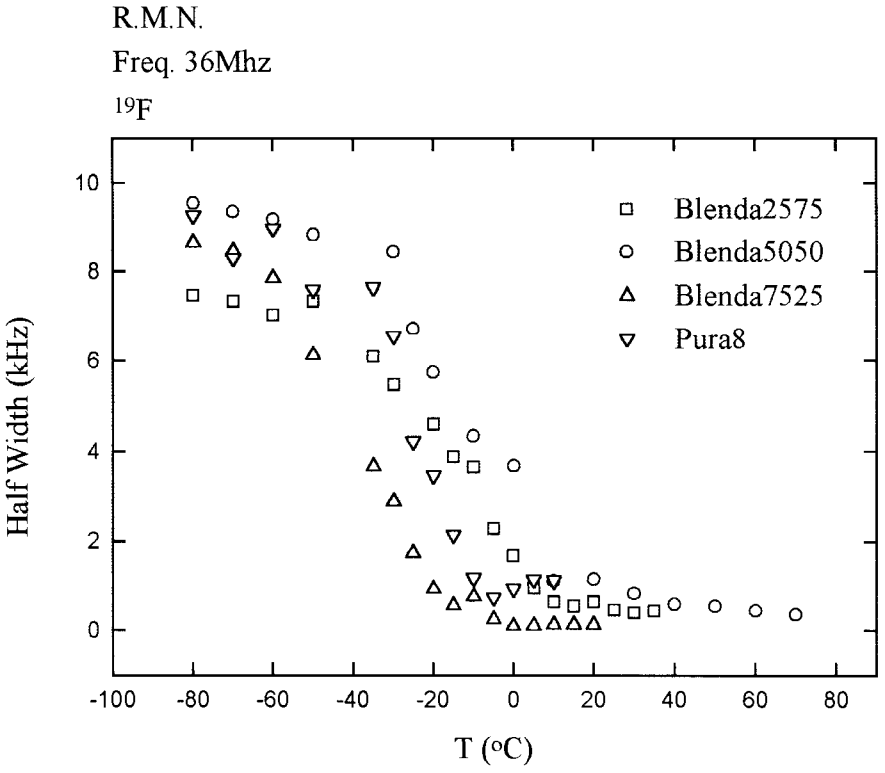

FIGURA 61 - Curvas obtidas dos valores de largura de linha do ^{19}F das blendas $(POE:PEG)_8LiBF_4$ e do complexo puro (n=8).

Pode-se observar na **FIGURA 61,** na região entre ≈-80°C à ≈-50°C, a presença de uma largura de linha de rede rígida ($\Delta\nu_{rl}$) associada a cada um dos complexos. Os valores de $\Delta\nu_{rl}$ relacionados na **TABELA 7**, obtidos da média dos valores da largura de linha na faixa de temperaturas acima mencionado, variam entre 7.5kHz na blenda com x=0.25 e 9kHz na blenda com x=0.50. A média dos valores de $\Delta\nu_{rl}$ extraídos dos dados da ressonância do ^{19}F é três vezes menor que o valor médio de $\Delta\nu_{rl}$ obtido dos dados de ^{1}H nas mesmas amostras. Esta diferença indica que as interações dipolares ^{19}F-X (X=^{19}F, ^{7}Li e ^{1}H) são menos intensas quando comparadas as

interações sentidas pelos prótons das cadeias poliméricas, sugerindo que o grupo $(BF_4)^-$ está relativamente afastado das cadeias poliméricas e do cátion Li^+, de forma que a interação dipolar magnética do flúor com os prótons e os lítios é relativamente fraca[34,37].

Para se obter os valores da largura de linha da rede residual, $\Delta\nu_r$, (**TABELA 7**) foi utilizado o mesmo método de médias (como no caso de $\Delta\nu_{rl}$) para os valores da largura de linha que permaneceram constantes após o processo de estreitamento. A contribuição para o segundo momento (M_2) da rede residual, é devida apenas a contribuição intermolecular, uma vez que os rápidos movimentos reorientacionais do grupo $(BF_4)^-$ anulam a contribuição intramolecular.

Foram observadas pequenas diferenças entre os valores de $\Delta\nu_r$ que deveria-se esperar igual em todos os complexos, já que os movimentos do tipo reorientacionais do grupo $(BF_4)^-$, que para essa faixa de temperatura (acima de $\approx$30°C) são bastantes rápidos, deveriam promediar as interações dipolares a valores próximos de zero. A explicação para este fato, novamente se reside na contribuição da inomogeneidade do campo magnético B_0, provocando pequenas alterações na frequência de ressonância dos spins.

A fim de caracterizar a dinâmica do grupo $(BF_4)^-$, foram utilizados os valores encontrados de $\Delta\nu_{rl}$ e $\Delta\nu_r$, bem como os valores de largura de linha, para se obter através da eq. 86 da seção 3.4.1.1.1 (expressão BPP modificada) os parâmetros característicos dos movimentos. Lembrando que a dependência entre o tempo de correlação (τ_c) e a temperatura é descrita por uma relação de Arrhenius, foi possível obter os valores da energia de ativação (E_a) de cada um dos complexos analisados. Estes valores se encontram relacionados na **TABELA 7** .

TABELA 7 - Dados obtidos do estreitamento da linha de ressonância do ^{19}F para os complexos $[POE_x + PEG_{1-x}]_8LiBF_4$

Complexos	**E_a (eV)**	**$T_{estreitamento}$ (°C)**	**$\Delta\nu_{rl}$ (kHz)**	**$\Delta\nu_r$ (kHz)**
x=0.25	0.31 ± 0.04	-15 ± 3	7.3 ± 0.2	0.60 ± 0.28
x=0.50	0.33 ± 0.08	-10 ± 3	9.1 ± 0.6	0.74 ± 0.40
x=0.75	0.37 ± 0.04	-35 ± 3	8.3 ± 0.4	0.15 ± 0.08
x=1.0	0.94 ± 0.17	-22 ± 3	8.4 ± 0.8	1.00 ± 0.21

Pode-se observar na **TABELA 7** que os valores obtidos para a E_a das blendas parecem diminuir à medida que se aumenta a concentração de PEG. Deve-se notar a existência de uma apreciável diferença entre as energia de ativação das blendas em relação a E_a do complexo puro (cerca de 0.6eV). Esta diferença pode sugerir uma certa dificuldade de movimentação do grupo $(BF_4)^-$ no complexo puro no sentido em que se precisa dar mais energia para que estes ânions possam executar algum movimento.

Encontram-se relacionados na **TABELA 7**, os valores da temperatura de estreitamento ($T_{estreitamento}$) extraídos no meio ponto da reta ajustada para os valores de largura de linha limitados entre $\Delta\nu_{rl}$ e $\Delta\nu_r$. A análise do comportamento dessa temperatura revela que os movimentos do grupo $(BF_4)^-$ na blenda com x=0.75, tornam-se mais efetivos numa temperatura menor que a de todos os outros complexos, sugerindo uma certa facilidade de movimentação destes grupos na blenda com essa composição. Em relação a $T_{estreitamento}$ das outras blendas, verificou-se que os valores encontrados são um pouco maiores que a $T_{estreitamento}$ do complexo puro (ver **TABELA 7**), no entanto, se for considerada a temperatura na qual se inicia o

processo de estreitamento, que corresponde ao início do movimentos aniônicos, esta diferença se reduz para cerca de 4°C entre a blenda com x=0.50 e o complexo puro, e torna-se aproximadamente 20°C menor para a blenda com x=0.25 em relação ao mesmo complexo puro. Este fato sugere que em todas as blendas, os movimentos, provavelmente do tipo reorientacional, do grupo $(BF_4)^-$ iniciam antes (blendas com x=0.25 e 0.75) ou aproximadamente ao mesmo tempo (blenda com x=0.50) que os movimentos reorientacionais presentes no complexo puro. Uma das possíveis forma de se verificar que os movimentos do grupo $(BF_4)^-$ que provocam o estreitamento da largura de linha do flúor não estão correlacionados com os movimentos segmentários das cadeias poliméricas, seria o de traçar as curvas de largura de linha obtidas dos dados de ressonância do ^{19}F numa escala de temperaturas reduzida por T_g (temperatura de transição vítrea) que indica a presença dos movimentos das cadeias poliméricas. A **FIGURA 62** mostra esse gráfico.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

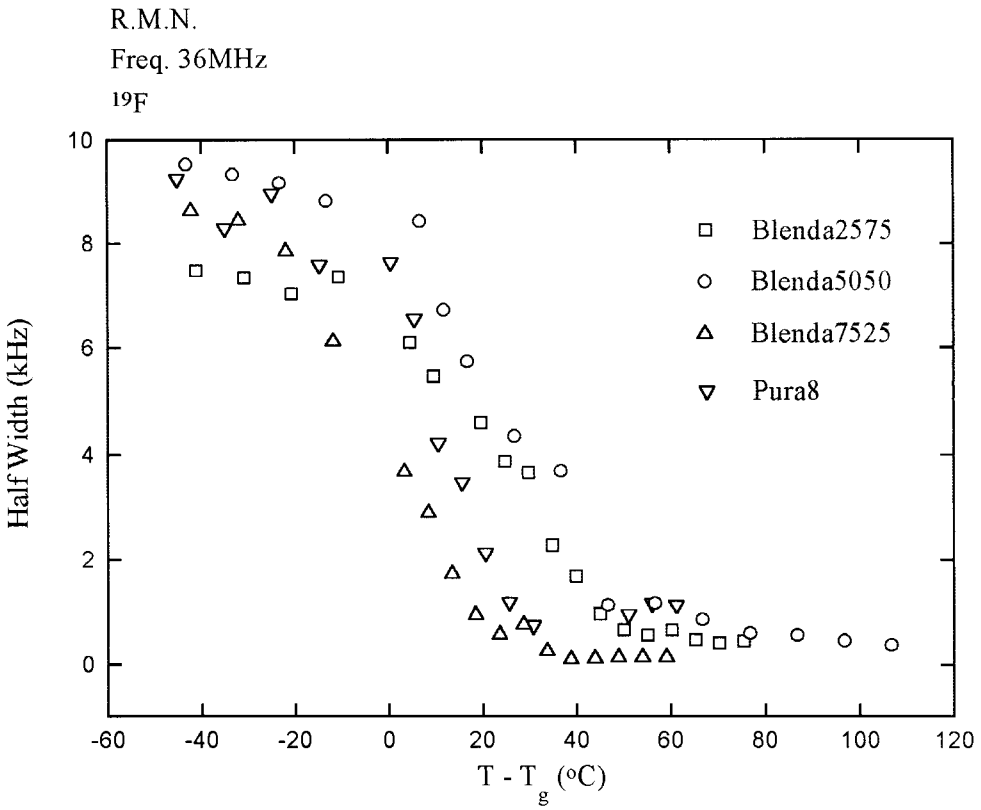

FIGURA 62 - Curvas obtidas dos valores de largura de linha do ^{19}F das blendas $(POE:PEG)_8LiBF_4$ e do complexo puro (n=8) numa escala de temperaturas reduzidas por T_g.

Nota-se na **FIGURA 62** uma forma para as curvas de largura de linha totalmente equivalente às curva obtidas na **FIGURA 61** que possui a escala normal de temperaturas. O resultado observado do comportamento das curvas de ΔH (largura de linha) ao se introduzir o parâmetro responsável em indicar a presença de movimentos segmentários (T_g), é uma forte evidência de que os movimentos do ânion são independentes dos movimentos das cadeias poliméricas nestes complexos. No entanto, Johansson *et al*[34] observaram que ao fazer o gráfico de escala reduzida por T_g, as curvas de estreitamento da linha de ressonância do ^{19}F nos complexos $POE_nPb(CF_3SO_3)_2$ (n=7, 9, 16 e 24) se colapsavam, verificando dessa forma haver

uma correlação entre a mobilidade do íons triflate $(CF_3SO_3)_2^-$ com a mobilidade das cadeias do POE nos complexos que eles prepararam.

4.4.2 Relaxação spin-rede do ^{19}F

Os resultados do estudo do comportamento da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) em função da temperatura são mostrados na **FIGURA 63**, **FIGURA 64** e **FIGURA 65**. Em todas elas observa-se a presença de um máximo, assim como a sugestão de um segundo máximo (na região de baixas temperaturas) na taxa de relaxação.

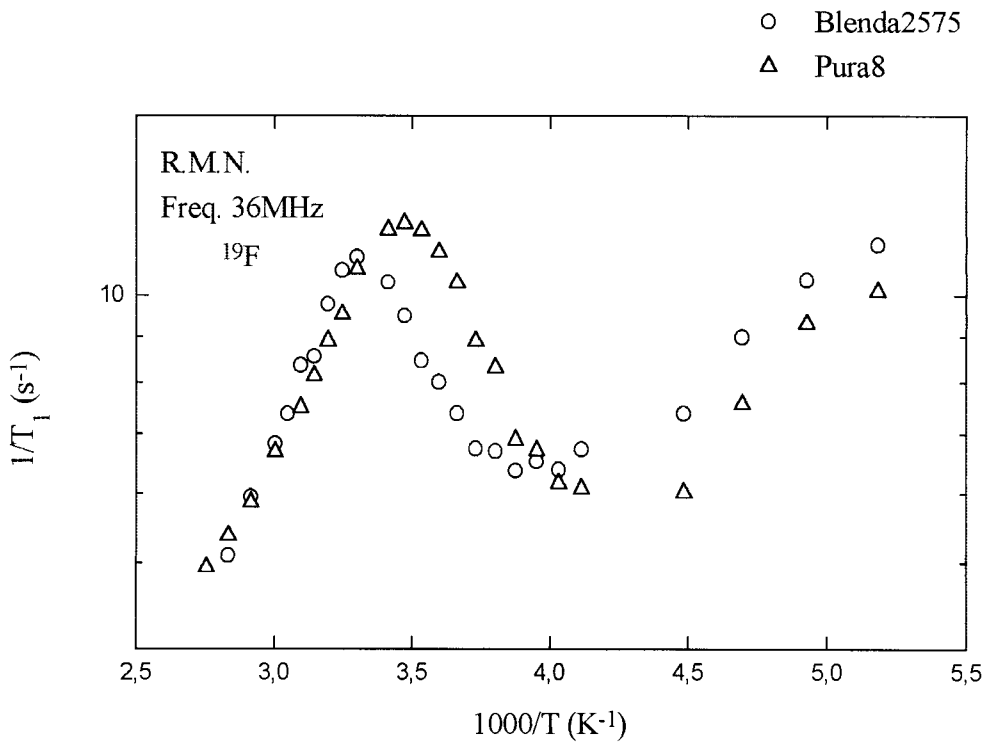

FIGURA 63 - Gráfico mostrando a variação de $1/T_1$ em função da temperatura na blenda 25/75 (POE:PEG) e no complexo puro.

O gráfico da **FIGURA 63** mostra que o máximo de $1/T_1$ para a blenda com x=0.25 (25/75) ocorre numa temperatura cerca de 15°C maior que a temperatura do máximo de $1/T_1$ do complexo puro. Esta diferença pode sugerir que os movimentos do grupo $(BF_4)^-$ na blenda 25/75 são ligeiramente mais lentos que os do complexo puro.

A fim de se determinar a dinâmica que governa os movimentos reorientacionais do grupo $(BF_4)^-$ dissociado pelos polímeros, utiliza-se o modelo BPP que relaciona a taxa de relaxação com o tempo de correlação (τ_c) característico de um movimento de reorientação do ânion (eq. 90, seção 3.4.1.2.1). Sabendo que a dependência do τ_c com a temperatura é descrita por uma lei de Arrhenius, foi possível extrair os valores da energia de ativação (E_a) e o pré-fator do tempo de correlação (τ_0). Os valores encontrados para a E_a , extraídos no intervalo de temperatura acima do ponto em que $1/T_1$ é máximo, estão relacionados na **TABELA 8**.

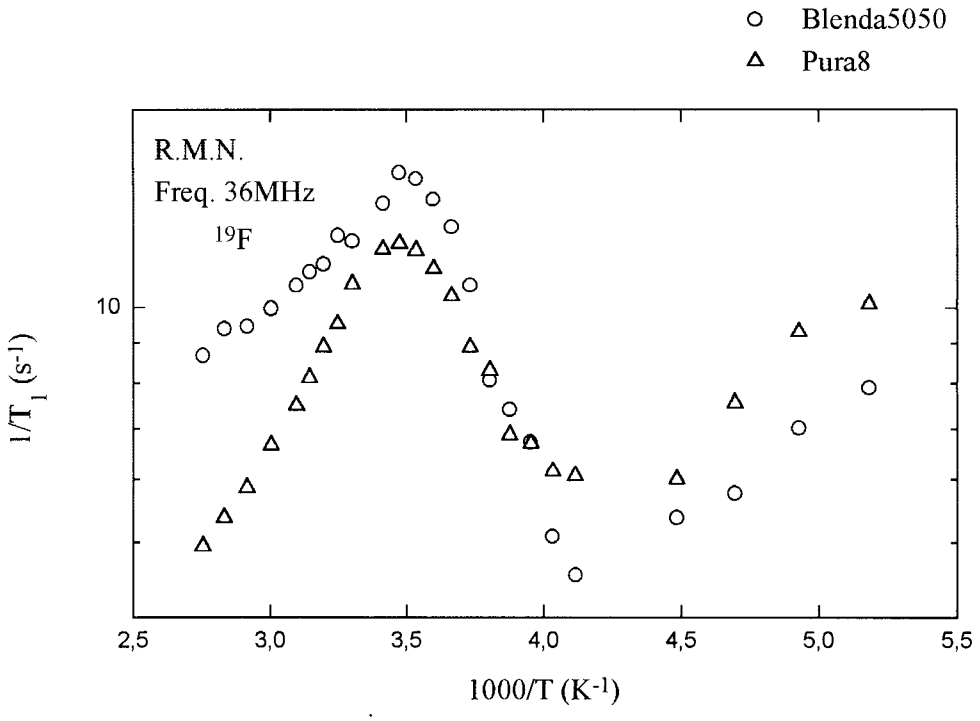

FIGURA 64 - Gráfico mostrando a variação de $1/T_1$ em função da temperatura na blenda 50/50 (POE:PEG) e no complexo puro.

Nesta figura, verifica-se que ambas as temperaturas para o máximo de $1/T_1$ na blenda com x=0.50 (50/50) e no complexo puro, apresentam valores aproximadamente iguais (cerca de 15°C), o que sugere uma certa equivalência na dinâmica dos movimentos aniônicos nos dois complexos. Os valores encontrados para a E_a (extraída no intervalo de temperatura abaixo do máximo de $1/T_1$) e τ_0 destes complexos, estão dispostos na **TABELA 8.**

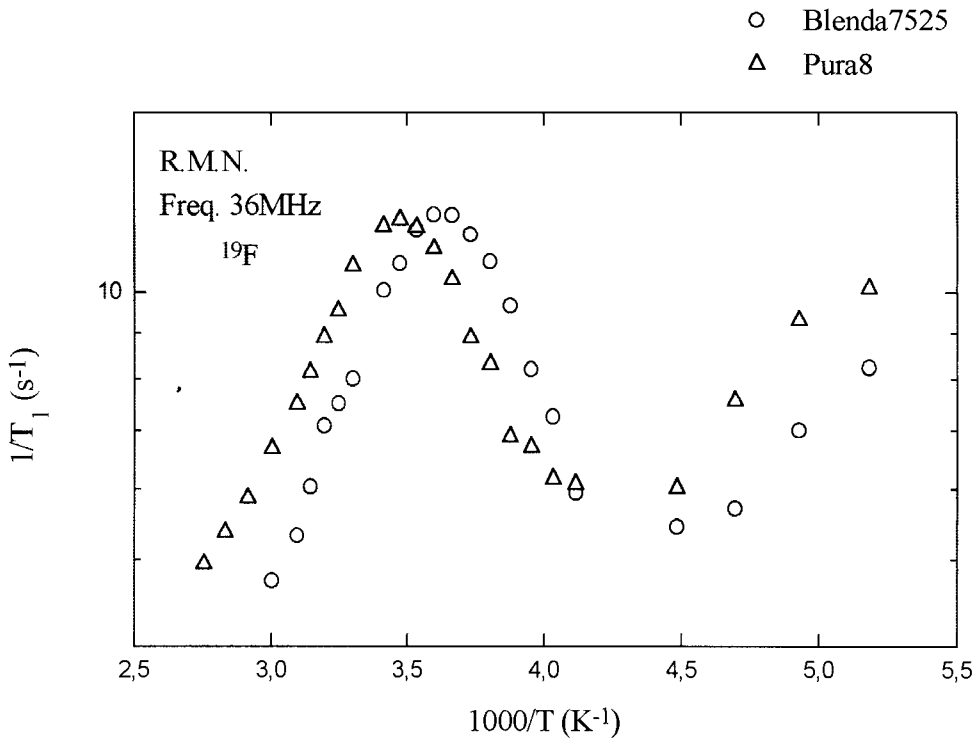

FIGURA 65 - Gráfico mostrando a variação de $1/T_1$ em função da temperatura na blenda 75/25 (POE:PEG) e no complexo puro.

Na **FIGURA 65**, observa-se uma diferença mais apreciável entre as temperaturas do máximo de $1/T_1$ nos dois complexos. Para a blenda com x=0.75 (75/25), a temperatura do máximo é cerca de 10°C menor que a do complexo puro, indicando que na blenda os movimentos são um pouco mais rápidos. A E_a , extraída da mesma forma que a dos outros complexos, e τ_0 são mostrados na **TABELA 8**.

TABELA 8 - Dados obtidos da taxa de relaxação spin-rede da ressonância do ^{19}F para os complexos $[POE_x + PEG_{1-x}]_8LiBF_4$.

Complexos	**E_a (eV)**	**τ_0 (s)**	**T (°C) do máximo de $1/T_1$**
x=0.25	0.11 ± 0.01	5.78×10^{-11}	30 ± 2
x=0.50	0.17 ± 0.02	7.32×10^{-12}	13 ± 2
x=0.75	0.13 ± 0.03	1.53×10^{-11}	3 ± 2
x=1.0	0.12 ± 0.02	3.40×10^{-11}	15 ± 2

Johansson *et al*[34] encontraram à partir dos seus dados de relaxação do ^{19}F, que a E_a para uma rápida rotação do íon triflate $(CF_3SO_3)_2^-$ permaneceu em torno de 0.1eV para os complexos $POE_nPb(CF_3SO_3)_2$ (n=7, 9, 16 e 24). Esta energia de ativação é semelhante as obtidas neste trabalho de dissertação, sugerindo uma certa coerência nas energias de ativação para os movimentos reorientacionais de grupos moleculares (CF_3, BF_4). Estes autores também verificaram que os tempos de correlação extraídos dos dados de relaxação, são muito semelhantes para os diferentes complexos, fato que eles explicaram afirmando que a mobilidade do íons triflate $(CF_3SO_3)_2^-$ se mostrou independente da concentração e da morfologia dos complexos.

Pode-se estimar à partir da equação de van Vleck o valor teórico do segundo momento da rede rígida devido a contribuição intraiônica do grupo $(BF_4)^-$. Esta equação é citada na referência 38 da seguinte forma:

$$M_2^{II} = \frac{3}{4}\gamma_I^4\hbar^2 I(I+1)\sum_j \frac{\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)^2}{r_{ij}^6} \qquad 96$$

para interações entre mesmos núcleos, e

$$M_2^{IS} = \frac{1}{3}\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 S(S+1)\sum_j \frac{\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)^2}{r_{ij}^6} \qquad 97$$

para interações entre núcleos diferentes. As letras ***I*** e ***S*** identificam o spin nuclear de cada núcleo, γ é o fator giromagnético dos núcleos, r_{ij} a distância entre estes núcleos e θ_{ij} o ângulo formado com o campo magnético B_0. A contribuição no segundo momento se deve basicamente as interações magnéticas entre os núcleos ^{19}F - X (X = ^{19}F, ^{11}B e ^{10}B). As distâncias que separam dois núcleos de flúor, e um núcleo de flúor com um de boro são respectivamente 0.234nm e 0.143nm, com abundância natural dos dois isótopos de boro de 18.83% para o ^{10}B e 81.17% para o ^{11}B. Na ausência de movimentos (rede rígida) a orientação do vetor r_{ij} em relação ao campo magnético B_0 (ângulo θ_{ij}), pode ser considerada aleatória, de forma que deve ser efetuada uma média sobre todas as orientações possíveis de r_{ij} em relação a B_0. Quando esta média é realizada, o termo $\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)^2$ das equações 1 e 2 passa a ter um valor constante igual a 4/5. À partir de todas as informações levantadas acima, encontra-se que $M_2(^{19}F\text{-}^{19}F) = 5.75G^2$, $M_2(^{19}F\text{-}^{10}B) = 3.40G^2$ e $M_2(^{19}F\text{-}^{11}B) = 9.50G^2$, dando uma contribuição total para o segundo momento intraiônico à baixa temperatura de $14.1G^2$. No limite de altas temperaturas (rede residual), se os movimentos de reorientação do grupo $(BF_4)^-$ forem isotrópicos, então todas as interações intramoleculares são anuladas de forma a se obter um M_2 total praticamente nulo. Encontra-se dessa forma que a diferença entre o M_2 da rede rígida com o M_2 da rede

para interações entre mesmos núcleos, e

$$M_2^{IS} = \frac{1}{3}\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 S(S+1)\sum_j \frac{\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)^2}{r_{ij}^6} \qquad 97$$

para interações entre núcleos diferentes. As letras ***I*** e ***S*** identificam o spin nuclear de cada núcleo, γ é o fator giromagnético dos núcleos, r_{ij} a distância entre estes núcleos e θ_{ij} o ângulo formado com o campo magnético B_0. A contribuição no segundo momento se deve basicamente as interações magnéticas entre os núcleos ^{19}F - X (X = ^{19}F, ^{11}B e ^{10}B). As distâncias que separam dois núcleos de flúor, e um núcleo de flúor com um de boro são respectivamente 0.234nm e 0.143nm, com abundância natural dos dois isótopos de boro de 18.83% para o ^{10}B e 81.17% para o ^{11}B. Na ausência de movimentos (rede rígida) a orientação do vetor r_{ij} em relação ao campo magnético B_0 (ângulo θ_{ij}), pode ser considerada aleatória, de forma que deve ser efetuada uma média sobre todas as orientações possíveis de r_{ij} em relação a B_0. Quando esta média é realizada, o termo $\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)^2$ das equações 1 e 2 passa a ter um valor constante igual a 4/5. À partir de todas as informações levantadas acima, encontra-se que $M_2(^{19}F\text{-}^{19}F) = 5.75G^2$, $M_2(^{19}F\text{-}^{10}B) = 3.40G^2$ e $M_2(^{19}F\text{-}^{11}B) = 9.50G^2$, dando uma contribuição total para o segundo momento intraiônico à baixa temperatura de $14.1G^2$. No limite de altas temperaturas (rede residual), se os movimentos de reorientação do grupo $(BF_4)^-$ forem isotrópicos, então todas as interações intramoleculares são anuladas de forma a se obter um M_2 total praticamente nulo. Encontra-se dessa forma que a diferença entre o M_2 da rede rígida com o M_2 da rede

residual, é teoricamente igual a $\Delta M_2 = 14.1G^2$. Para verificar se os dados experimentais referentes à taxa de relaxação do ^{19}F estão de acordo aos dados teóricos, utilizou-se a expressão que se encontra na referência 34 responsável por relacionar o valor do segundo momento reduzido (ΔM_2) com a taxa de relaxação ($1/T_1$). Esta expressão é dada por:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3}\Delta M_2\left[\frac{\tau}{1+w_0^2\tau^2} + \frac{4\tau}{1+4w_0^2\tau}\right] \qquad 98$$

Para o caso do máximo de $1/T_1$, tem-se que $w_0\tau \cong 1$ ou $\tau \cong 1/w_0$, que levando na eq. 98 dá

$$\frac{1}{T_{1\max}} \cong \frac{13}{15}\frac{\Delta M_2}{w_0} \qquad 99$$

Introduzindo o valor de ΔM_2 teórico, $14.1G^2$, e a frequência de ressonância ($w_0=2\pi*36MHz$), obtêm-se que $1/T_{1max}$ é aproximadamente $35s^{-1}$. Este valor é maior que o valor medido de aproximadamente $12s^{-1}$ (**FIGURA 63**, **FIGURA 64** e **FIGURA 65**).

Utilizando os valores medidos de $1/T_{1max}$ dos complexos desta dissertação, encontra-se que $\Delta M_2 \approx 5G^2$. A diferença significativa entre os valor teórico e experimental, pode indicar que existem contribuições intermoleculares significativas, por exemplo as contribuições entre os grupos $(BF_4)^-$ com as cadeias poliméricas, ou que os movimentos reorientacionais do grupo $(BF_4)^-$ não são totalmente isotrópicos,

correspondendo a movimentos que são mais restringidos. Reynhardt *et al*[39] estudaram o sólido $LiBF_4$ e verificaram que a contribuição intraiônica para o $M_2(F)$ devido a uma reorientação isotrópica com dois graus de liberdade, era menor que o $M_2(F)$ para uma reorientação isotrópica com três graus de liberdade.

A **TABELA 8** revela um comportamento incomum para as energias de ativação em função da concentração de PEG nas blendas. Para a blenda com x=0.25 (baixa concentração de PEG), o valor encontrado para a E_a é ligeiramente maior que a E_a da blenda com x=0.75 (alta concentração de PEG). No entanto, a E_a da blenda com x=0.50 (concentração média de PEG), é maior que a de todos os outros complexo (blendas e complexo puro). Esta tendência foi parcialmente observada nos dados de largura de linha do ^{19}F, que mostraram que para a blenda com alta concentração de PEG, a E_a era menor do que a blenda com baixa concentração de PEG.

Nota-se também na **TABELA 8** que, ao contrário dos dados obtidos de largura de linha, não foi encontrado uma diferença significativa entre a E_a do complexo puro com as E_a's das blendas. Na verdade, em alguns casos a E_a do complexo puro chega a ser menor que a E_a das blendas. Este comportamento bastante atípico da E_a, sugere que a dinâmica dos movimentos reorientacionais do grupo $(BF_4)^-$ parece não sofrer grandes alterações com a introdução do polímero PEG, o que mostra novamente uma certa independência dos movimentos aniônicos em relação aos movimentos das cadeias poliméricas.

Esta tendência de movimentos independentes do grupo $(BF_4)^-$ não permite que sejam feitas comparações válidas entre a E_a extraída dos dados da ressonância do ^{19}F com a E_a extraída dos dados de condutividade, já que esta reflete basicamente a

condução catiônica que sabe-se estar correlacionada com os movimentos segmentários das cadeias poliméricas[17,18].

5 Conclusões

O objetivo deste trabalho foi estudar a dinâmica dos complexos poliméricos formados por blendas dos polímeros POE : PEG, e no complexos puro de referência. Para este estudo foram utilizadas as técnicas de DSC, condutividade (σ) e ressonância magnética nuclear (RMN) pulsada dos núcleos de ^{1}H e ^{19}F.

O estudo dos dados de análise térmica obtidos por DSC revelaram uma ligeira diminuição na temperatura de transição vítrea (T_g) das blendas em relação ao complexo puro, sugerindo que o início dos movimentos segmentários das cadeias poliméricas destas blendas ocorrem há temperaturas mais baixas. Também foi observado que, de uma forma geral, as blendas com maiores concentrações de PEG mostraram ser menos cristalinas. Exceção feita para a blenda de composição 75/25 (POE : PEG) que se mostrou bastante amorfa.

Os dados de condutividade mostraram um comportamento típico de Arrhenius em duas regiões de temperatura, abaixo de 50°C (região de baixas temperaturas) e acima desta temperatura (região de altas temperaturas). Na região de altas temperaturas encontrou-se uma energia de ativação (E_a) aproximadamente igual para todos os complexos poliméricos (em torno de 0.01eV). Para a região de baixas temperaturas, verificou-se que às E_a's das blendas eram maiores que a E_a encontrada no complexo puro. Também se observou que a condutividade iônica à 90°C das blendas de composição 25/75 e 75/25 (POE : PEG) era maior que a do complexo puro na mesma temperatura.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

A análise dos dados de RMN do ^1H (largura de linha e taxa de relaxação spin-rede) revelaram uma natureza multifásica nos eletrólitos poliméricos formados à base de POE. Esta natureza multifásica, em que se encontram fases amorfas e cristalinas, foi refletida pelos dados de largura de linha que mostraram espectros de ressonância compostos por duas curvas (lorentzianas e gaussianas), e pelos dados de taxa de relaxação que indicaram a presença de dois tempos característicos de relaxação (longo e curto).

Os dados obtidos à respeito da evolução da linha de ressonância do ^1H com a temperatura (processo de estreitamento), indicaram a presença de uma correlação entre a T_g e a temperatura do início do processo de estreitamento ($T_{estreitamento}$) nos eletrólitos analisados. Esta é uma clara evidência que ambas as temperaturas se referem a um mesmo processo dinâmico que está ocorrendo nestes materiais. Este processo diz respeito ao início dos movimentos segmentários das cadeias poliméricas. Os dados de largura de linha à respeito da dinâmica das cadeias mostraram ainda que nas blendas, a energia de ativação encontrada era diretamente proporcional à concentração do polímero PEG. Uma análise detalhada desses dados dinâmicos (E_a e τ_0) mostraram ainda que a blenda com x=0.75 foi a única que apresentou melhoras significativas na condutividade iônica, quando comparada com as outras blendas e ao complexo puro.

Em relação aos dados de taxa de relaxação ($1/T_1$) do ^1H, foi observado que algumas blendas apresentaram um comportamento assimétrico das curvas de relaxação, sugerindo a presença de duas dinâmicas associadas as cadeias poliméricas do POE e PEG. Um estudo detalhado dessas curvas, permitiu a caracterização das dinâmicas de cada polímero. Foi encontrado que o polímero PEG apresentava

movimentos de suas cadeias mais rápidos que os movimentos das cadeias do POE. Na tentativa de se explicar esta diferença nas dinâmicas entre as duas cadeias, chegou-se a conclusão de que a grande diferença de tamanho das cadeias dos dois polímeros, é um fator determinante no grau de dificuldade de movimentação, ou seja, quanto maior o tamanho das cadeias poliméricas, maior será a dificuldade em se movimentar. Este fato foi observado nas longas cadeias do POE (da ordem de μm) que apresentaram movimentos mais lentos que os movimentos das curtas cadeias do PEG (da ordem de nm) que mostraram ser mais rápidos.

Os estudos realizados sobre o comportamento da taxa de relaxação e largura de linha do ^{19}F em função da temperatura, indicaram que a dinâmica dos movimentos reorientacionais do grupo $(BF_4)^-$ nos complexos preparados (blendas e complexo puro) demonstrou uma certa independência em relação a dinâmica dos movimentos das cadeias poliméricas.

Este trabalho revelou que as blendas poliméricas estão longe de serem bem compreendidas no que diz respeito as informações sobre as conformações adquiridas pelas cadeias poliméricas e as consequências que estas exercem na condutividade iônica. Até o presente momento existem poucos trabalhos na literatura que estudam estas blendas de uma forma sistemática. Observa-se porém, que muitos estudos com blendas diferentes apresentam resultados contraditórios, o que leva a crer que são necessários estudos sistemáticos mais amplos, de forma a compreender melhor estes sistemas complexos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] S.M.Zahurak, M.L.Kaplan, E.A.Rietman, D.W.Murphy, and R.J.Cava; *Macromolecules*, 1988, 21, 654-660

[2] M.Watanabe, N.Ogata; *Polymer Electrolyte Reviews - 1*, pp.39,(1987)

[3] R.Frech, S.Chintapalli; *Solid State Ionics* 85(1996) 61-66

[4] C.Wang, and Q.Liu, Q.Cao, and Q.Meng, L.Yang; *Solid State Ionics* 53-56(1992) 1106-1110

[5] D.-W.Kim, J.-K. Park, H.-W.Rhee; *Solid State Ionics* 83(1996) 49-56

[6] J.M.Chabagno; *Thèse de Doctorat*, Laboratoire de Spectrometrie Physique, Université Scientifique el Medicale de Grenoble (1980)

[7] T.Kudo, K.Fueki; *Solid State Ionics*, (Kodansha, 1990); J.R.McCallum, C.A.Vincent; *Polymer Electrolyter*, Reviews I,II (Elsevier 1987, 1989)

[8] Eloisa Biasotto Mano; *Introdução a polímeros*, 1985

[9] M.G.Cavalcante; *Tese de Doutorado*, Instituto de Física de São Carlos, USP - São Carlos(1992)

[10] H.Tadokoro, Y.Chatani, T.Yoshihara, S.Tahara, and S.Murahashi; *Makromol. Chem.* 73(1964), 109

[11] B.L.Papke, M.A.Ratner, D.F.Shriver;*J. Electrochem. Soc.* 129(7), 1434(1982); *J. Physc. Chem. Solids*, 42, 493(1981)

[12] M.B.Armand, J.M.Chabagno, and Duclot; *Second International Conference on Solid Electrolytes*, St. Andrews Scotland (1978)

[13] J.L.Acosta, E.Morales; *Solid State Ionics*, 85(1996) 85-90

[14] C.A.Vincent; *Prog. Solid St. Chem.*, Vol.17, pp. 145-261, 1987

[15] J.S.Tonge, and D.F.Shriver; *Polymer for electronics applications*, Chapter 5, 1989

[16] P.M.Richards; *Topics in Current Physics* Vol. 15 - Physics of Superionic Conductors Ed. M. B. Salamon (Springer - Verlag, 1979)

[17] J.H.Gibbs, E.A.DiMarzio; *J. Chem. Phys.*, 28, 373(1958)

[18] G.Adam, J.H.Gibbs; *J. Chem. Phys.*, 43, 139(1965)

[19] G.Chiodelli, P.Ferloni, A.Magistris, and M.Sanesi; *Solid State Ionics*, 28-30(1988) 1009-1013

[20] Jacob, et al *Solid State Ionics* 104, 267 (1997)

[21] Kelly, I., Owen J.R., Steele, *J. Electroanal. Chem.* 168, 467 (1984)

[22] Mani R., Mani T., Stevens J.R., *J. Polym. Science* A 30, 2025(1992)

[23] V.M.S.Gil, C.F.G.C.Geraldes; *Ressonância Magnética Nuclear* - Fundamentos, Métodos e Aplicações; Fundação Caloustre Gulbenkian

[24] I.N.Levine; *Quantum Chemistry*; Fourth edition 1991 by Prentice - Hall, Inc.

[25] A.Carrington, and A.D.McLachlan; *Introduction to Magnetic Ressonance: with applications to chemistry and chemical physics*, Chapter 1

[26] C.Cohen - Tannoudji, B.Diu, F.Laloe; *Quantum Mechanics*, Vol. 1 e 2

[27] F.Koksal; *J. Phys. Chem. Solids*, Vol.45, No.11/12, pp.1201-1204, 1984

[28] J.B.Boyce and B.A.Hubeman; *Phys. Reports* 51(4) - 1979

[29] P.A.Beckman; *Physics Reports* (Review Section of Physics Letters) 171, No. 3 (1988) 85-128

[30] J.S.Nogueira, "Síntese, caracterização e condução elétrica em polianilina e poli(o-metoxianilina)", Tese de Doutorado, IFQSC

[31] A.Abragam, *Principle of Nuclear Magnetism*, 1989

[32] J.P.Donoso, S.Souto and A.Tannús; *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, Vol. 4, No. 4, 1989

[33] M.C.Wintersgill, J.J.Fontanella, S.G.Greenbaum, Y.S.Pak, A.Al-Mudaris, A.V.Chadwick; *Polymer* 1989, 30, 1123

[34] A.Johansson, and J.Tegenfeldt; *J.Chem.Phys.*, Vol.104, No. 13, 1 April 1996

[35] K.M.Abraham, M.Alamgir, and R.K.Reynolds; *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No.12, December 1989

[36] K.J.Adamic and S.G.Greenbaum, K.M.Abraham and M.Alamgir, M.C.Wintersgill and J.J.Fontanella; *Chem. Mater.*, Vol. 3, No.3, 534-538, 1991

[37] J.P.Donoso, T.J.Bonagamba, H.C.Panepucci, and L.N.Oliveira, W.Gorecki and C.Berthier, M.Armand; *J. Chem. Phys.*, Vol.98, No.12, 15 June 1993, pp.10026 10036

[38] Lecavelier des Etangs-Levallois; These de docteur; Université Scientifique, Technologiquet et Medicale de Grenoble (1986)

[39] E.C.Reynhardt and J.A. J.Lourens; *J. Chem. Phys.*, Vol. 80, No. 12, 15 June 1984, 6240-6244