UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Física de São Carlos

Departamento de Física e Informática

Estudo por Ressonância Magnética Nuclear (^{1}H e ^{7}Li) de eletrólitos poliméricos baseados em amilopectina e $LiClO_4$.

USP/IFSC/SBI

8-2-001433

Leandro Vinícius da Silva Lopes

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

2001

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Lopes, Leandro Vinícius da Silva
Estudo por Ressonância Magnética Nuclear (^{1}H e ^{7}Li) de eletrólitos poliméricos baseados em amilopectina e $LiClO_4$. - São Carlos 2001.
102p.

Dissertação (Mestrado) - IFSC/USP, 2002.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

1.Ressonância Magnética Nuclear. 2.Eletrólitos poliméricos.

I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400,
13566-590 São Carlos, SP

Fone/Fax 16 273 9777
www.if.sc.usp.br
wladerez@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LEANDRO VINICIUS DA SILVA LOPES, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO FÍSICA APLICADA, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 18/12/2001.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. JOSÉ PEDRO DONOSO GONZALEZ (Orientador) – IFSC/USP

Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ DA COSTA FILHO – IFSC/USP

Prof. Dr. GASTON EDUARDO BARBERIS – UNICAMP

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai, à minha mãe, à minha irmã e especialmente ao meu querido irmão Fábio, que tanto me ajudou ao longo destes anos.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Cláudio Magon e ao Prof. Dr. Tito Bonagamba pelas importantes discussões à respeito de vários assuntos de Física.

À Prof. Dr, Agnieska Pawlicka pelas amostras cedidas e pelas importantes discussões.

Ao Prof. Dr. José Scheneider pelas proveitosas discussões teóricas pertinentes a alguns tópicos de RMN e também sobre o espectrômetro Varian, e pela sua amizade.

Aos amigos do laboratório: Antônio, Caio, Cássio e Fernando por toda a ajuda que vocês me deram e belas boas conversas no fim de tarde.

Aos amigos desde a época da graduação na Unesp em Rio Claro: Rodrigo Migotto, Fábio Bonk, Tânia Patrícia, Silvia Cristina, Leandro Aguiar, Alexandre Castro, Mickel Abreu, João Renato, Eliandro Rezende, Fábio Leite e Márcio Yasuda e Paula Vernini de Oliveira.

Aos amigos que fiz aqui: Wânius, Rômulo, Tiago Cazatti, André Ambrósio, Rogério Xavier, Samuel, Daniel Rocco e Tiago Ferreira.

Aos amigos e amigas: Eduardo Ardanui, Alexandre e Patrícia.

Aos técnicos do grupo de ressonância magnética: Edson Vidoto, João G. da Silva, Odir Canevarollo, José Gazziro e Carlinhos.

Ao meu pai, José Maria, à minha mãe Maria Aparecida, à minha irmã Gabriela e ao meu irmão Fábio por tudo o que fizeram por mim, pela compreensão e pelo amor que vocês tem por mim, dedicar este trabalho a vocês é o mínimo que posso fazer.

À minha namorada Karen, com o amor mais puro do mundo.

Aos meus animais de estimação: Benedito, Samanta e Bend, vocês alegram a minha vida.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À secretária do grupo de ressonância, Isabel Ap. Rossato, pela ajuda e colaboração.

A todos os funcionários do IFSC, sem a participação de vocês, seria impossível esse trabalho.

Sumário

Sumário i

Lista de Figuras iii

Lista de Tabelas v

Resumo vi

Abstract vii

Introdução viii

1. Princípios de Ressonância Magnética Nuclear 1

1.1 Spins Nucleares 1

1.2 Condição de Borh 7

1.3 Interação entre o campo magnético rotante e os spins nucleares 8

1.4 Precessão da magnetização 12

1.5 Interação dipolar magnética 17

1.6 Relaxação Magnética Nuclear 22

1.6.1 Tempos de relaxação spin-rede(T) 23

1.6.2 Equações de Bloch 24

1.6.3 Teoria das perturbações para a relaxação: modelo de dois níveis 27

1.7 Relaxação dipolo-dipolo 32

1.8 Cálculo de T e T para spin ½ 35

1.9 Interações quadrupolares 38

1.10 Relaxação quadrupolar 40

2 Caracterizações e Métodos Experimentais 43

2.1 Preparação e caracterização das amostras 43

2.2 Espectrômetro de RMN 44

2.3 A sonda de RMN. 47

2.4 O espectrômetro Varian de campo magnético de 9.4 Tesla 49

2.5 Medidas de Ressonância Magnética Nuclear 51

2.5.1 Técnicas de medida de forma de linha e de tempo de relaxação 52

2.5.2. Forma de linha 52

2.5.3 Motional Narrowing - Estreitamento de linha 55

2.5.4 Medidas de T1 57

2.5.5 Estudo por T1 60

3 Resultados e Discussão 62

3.1 RMN do ^{7}Li 63

3.2 Estudo da forma de linha de ressonância do ^{7}Li 63

3.3 Evolução da forma de linha com a temperatura para o ^{7}Li 68

3.4 Evolução da forma de linha com a temperatura para o ^{1}H 74

3.5 Taxa de relaxação spin-rede do ^{1}H.. 79

3.6 Taxa de relaxação spin-rede para o ^{7}Li 83

4. Conclusões 95

Referências Bibliográficas 99

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - Momento magnético $\vec{\mu}$ de um núcleo submetido a um campo magnético constante e uniforme $\vec{B} = B_0\hat{k}$ 3

FIGURA 1.2 - Diagrama de energia. 5

FIGURA 1.3 - Precessão do momento magnético nuclear total em torno de um campo magnético estático. 6

FIGURA 1.4 - Magnetização resultante da diferença de populações. 7

FIGURA 1.5 - Decomposição do vetor campo magnético oscilatório $2\vec{B}_1 \cos(\omega t)$ na direção x em dois vetores rotativos de intensidade $\vec{B}_1$ 9

FIGURA 1.6 - Atuação do campo rotante $\vec{B}_1$ na orientação de $\vec{\mu}$ quando o campo é perpendicular ao plano definido pelas direções $\vec{\mu}$ e $\vec{B}$ 10

FIGURA 1.7 - Magnetização resultante de ligeiro excesso de spins no estado Ψ_+ ... 13

FIGURA 1.8 - Agrupamento dos momentos magnéticos nucleares de estado Ψ_+ devido a atuação do campo magnético rotativo $\vec{B}_1$. 14

FIGURA 1.9 - Evolução temporal da magnetização no sistema fixo do laboratório (esquerda) e no sistema de coordenadas girantes (direita), para pulsos de 15°, 90° e 180° 15

FIGURA 1.10 - Interação dipolar entre dois momentos de dipolos magnéticos na presença de $\vec{B}_0$ 18

FIGURA 1.11 - Separação das linhas espectrais 19

FIGURA 1.12 - (a) Variação da orientação do vetor internuclear em relação ao campo externo. (b) Posição das linhas espectrais em função da orientação do vetor internuclear. 21

FIGURA 1.13 - Espectro para interação dipolar de uma amostra policristalina 22

FIGURA 1.14 - Construção de uma função de auto-correlação para uma função aleatória $f(t)$ 29

FIGURA 1.15 - Função densidade espectral lorentziana $J(w)$ em função da freqüência, para vários valores do tempo de correlação: τ_c longo ($\omega_0\tau_c \sim 10^{13}$), τ_c intermediário ($\omega_0\tau_c \sim 1$) e τ_c curto ($\omega_0\tau_c \sim 10^{-13}$) 31

FIGURA 1.16 - Interação dipolar entre μ_1 e μ_2 (definição geométrica) 32
FIGURA 1.17 - Diagrama de níveis de energia.....34
FIGURA 1.18 - Desdobramentos e formas espectrais esperadas nas interações quadrupolares de primeira e segunda ordem.....39
FIGURA 2.1 - Diagrama simplificado de um espectrômetro de RMN pulsado 45
FIGURA 2.2 - Esquema que simboliza o circuito dentro do "probe".....47
FIGURA 2.3 - Sistema de sustentação do probe 48
FIGURA 2.4 - Sistema de alta e baixa temperatura.....48
FIGURA 2.5 - Probe "wide line"da Dotty Scientific; a esquerda temos o probe fechado com a chaminé; a parte superior a direita temos o "probe" aberto mostrando o porta amostras; a parte inferior a direita mostra a parte inferior do probe com os capacitores variáveis 50
FIGURA 2.6 - Esquema do magneto Varian com o "probe' conectado ao criostato para resfriamento 51
FIGURA 2.7 - O FID e a sua respectiva transformada de Fourier 54
FIGURA 2.8 - Sequências de pulso do método saturação-recuperação 58
FIGURA 2.9 - Sequência "eco quadrupolar".....59
FIGURA 3.1 - Espectro de RMN do ^{7}Li a 180K do eletrólito polimérico amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 6[O]/[Li]. 64
FIGURA 3.2 - Espectro de RMN do ^{7}Li a 180K com desacoplamento do ^{1}H.....67
FIGURA 3.3 - Evolução dos espectros de RMN do ^{7}Li com a temperatura do eletrólito amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 8[O]/[Li] 69
FIGURA 3.4 - Estreitamento da linha central do ^{7}Li no eletrólito sólido polimérico amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 6[O]/[Li]. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por DSC 70
FIGURA 3.5 - Estreitamento da linha central do ^{7}Li no eletrólito sólido polimérico amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 8[O]/[Li]. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por DSC 71
FIGURA 3.6 - Gráfico do inverso do tempo de correlação em função do inverso da temperatura para a amostra amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 6[O]/[Li]. 72
FIGURA 3.7 - Gráfico do inverso do tempo de correlação em função do inverso da temperatura para a amostra amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 8[O]/[Li]. 73

FIGURA 3.8 - Estreitamento da linha de ressonância em função da temperatura para o núcleo ^1H 75

FIGURA 3.9- Estreitamento da linha central para o ^1H no eletrólito sólido polimérico amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 6[O]/[Li]. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por DSC 77

FIGURA 3.10 - Estreitamento da linha central para o ^1H no eletrólito sólido polimérico amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 8[O]/[Li]. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por DSC 78

FIGURA 3.11 - Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura para a amostra amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 6[O]/[Li] 80

FIGURA 3.12 - Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura para a amostra amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 8[O]/[Li] 81

FIGURA 3.13 - Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ^7Li em função da temperatura para a amostra amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 6[O]/[Li] 84

FIGURA 3.14 - Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura para a amostra amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 8[O]/[Li]. 85

FIGURA 3.15 - Ajuste pela expressão 3.2 da taxa de relaxação em função da temperatura para $T > T_g$, onde os pontos representam os dados experimentais e a linha representa o ajuste teórico, cujos parâmetros são: $E_a = 0.15eV$, $\tau_0 = 4.7x10^{-12}$ e $C = 10^9$ 89

FIGURA 3.16 - Gráfico do tempo de correlação em função do inverso da temperaturas para vários eletrólitos poliméricos: HEC/DPEO/QP30MH, PEO:$LiClO_4$, 3PEG:$LiCF_3SO_3$/DMF, PAN:$LiClO_4$/EC/PC, Amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 6[O]/[Li] e Amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 8[O]/[Li] 91

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 - Dados comparativos entre diferentes amostras para as interações Li-Li e Li-H 68

TABELA 3.2 - Parâmetros dinâmicos para as amostras de amilopectina. 89

TABELA 3.3 - Parâmetros dinâmicos do ^7Li para as amostras de amilopectina 90

RESUMO

Os eletrólitos poliméricos sólidos tem sido alvo de estudos devido às suas diversas aplicações em baterias e dispositivos eletrocrômicos. O material que estudamos é composto por amilopectina, um dos principais componentes do amido, polimerizado com glicerol, que forma filmes. Quando dopamos esse material com sal de lítio, $LiClO_4$, ele se comporta como um eletrólito polimérico sólido, condutor iônico de lítio ($\sigma \approx 3x10^5$ S/cm a 300K).

Nesse trabalho apresentaremos o estudo desse material utilizando técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) nos núcleos ^1H e ^7Li. Fizemos medidas da largura de linha e do tempo de relaxação spin-rede (T_1) em função da temperatura (183K a 393K) com o objetivo de obter informações tanto sobre a dinâmica iônica, através da ressonância do ^7Li, como sobre a dinâmica dos prótons existentes na cadeia polimérica e do plasticizante através da ressonância do ^1H.

Os resultados das medidas de relaxação do ^7Li mostram a presença de um máximo em T_1^{-1} a temperatura de $\approx$320K. Nosso estudo mostra que o mecanismo de relaxação dominante para o ^7Li é a interação entre o momento quadrupolar do ^7Li e as flutuações dos gradientes de campo elétrico produzidos pelas distribuições de carga no sítio do núcleo. A energia de ativação para o processo de difusão do lítio é $E_a \approx 0.19$eV, e o tempo de correlação à temperatura ambiente é $\tau \approx 1.6x10^{-9}$s, que indica uma mobilidade do lítio superior às observadas em eletrólitos poliméricos com base de PEO e com base de PEO-hidroxietilcelulose, mas comparáveis às observadas em eletrólitos poliméricos com plasticizante

ABSTRACT

Solid polymer electrolytes have been studied due to his several applications in batteries and electrochromic devices. The material studied is a thermoplastic material that was obtained from amylopectin rich starch plasticized with glycerol. When doped with lithium salt, $LiClO_4$, this material has the property to form films and it can be used as a solid polymer eletrolyte, lithium ionic conductor ($\sigma \approx 3x10^5$S/cm a 300K).

In this work, we report ^1H and ^7Li nuclear magnetic resonance (NMR) measurements as a function of temperature in a series of amylopectin films. Measurements of lineshapes and spin-lattice relaxation times (T_1) as a function of temperature (183K – 393K) were used to obtain information about ionic motion (^7Li resonance) and polymer chain dynamics (^1H resonance) in polymer electrolytes.

The results of ^7Li spin-lattice relaxation show a maximum T_1^{-1} at around 320K. Our study shows that the ^7Li dominant relaxation mechanism is the interaction between quadrupolar moment of ^7Li and the fluctuations of the eletric field gradient produced by the charge distributions on the nucleus site. The activation energy for the lithium diffusion process is $E_a \approx 0.19$eV, and the correlation time at room temperature is $\tau \approx 1.6x10^{-9}$s. That indicates a lithium mobility greater than the observed in polymer electrolytes based on PEO and on PEO-hidroxiethilcelulose, but comparable to the ones observed in solid polymer electrolite.

Introdução.

Os poliéteres, de modo geral, possuem a propriedade de complexar sais alcalinos, criando um meio propício para que haja a difusão iônica, e com isso, condutividade iônica. Estes materiais que complexam um sal em uma matriz polimérica são denominados *eletrólitos poliméricos.* Nestes casos, a macromolécula (polímero) atua ela própria como um solvente para o sal, o qual fica parcialmente dissociado na matriz polimérica, dando origem a condutividade iônica[1]. Este tipo de material tem sido alvo de muitos estudos, devido as suas propriedades e potencial em aplicações tecnológicas. A importância destes materiais se manifesta também pelos artigos publicados nos últimos anos nas prestigiadas revistas *Advanced Materials* e *Nature*[32-36]. Estes materiais têm sido propostos para aplicações em baterias de estado sólido, sensores e janelas eletrocrômicas. Existe atualmente uma crescente preocupação pelo aspecto ecológico de forma que o descarte deste tipo de materiais não prejudique o meio ambiente[2].

Uma das linhas de pesquisas exploradas recentemente têm como objetivo desenvolver eletrólitos sólidos poliméricos que se degradem facilmente no meio ambiente. Com esta motivação, têm sido usados eletrólitos poliméricos baseados em polímeros naturais, como por exemplo o amido e os derivados da celulose, ambos interessantes por sua abundância natural, boas propriedades de complexação, flexibilidade e resistência mecânica. Este tipo de material representa uma alternativa promissora para a substituição de eletrólitos líquidos e cristais inorgânicos usados em baterias e dispositivos eletrocrômicos[3].

São considerados polímeros as moléculas relativamente grandes, de pesos moleculares da ordem de 10^3 a 10^6 unidades químicas. Os polímeros podem ter fase amorfa ou fase cristalina, sendo que o estado que apresenta fase amorfa é caracterizado por um arranjo desordenado das moléculas. De modo geral, pode se medir a cristalinidade de um polímero e classificá-lo como cristalino (cristalinidade acima de 50%) ou como amorfo (até 10% de cristalinidade).

Quando um polímero está a baixa temperatura ($T < 150K$), e esta é elevada progressivamente, ele passará por uma transição chamada de transição vítrea, que ocorre a temperatura T_g (temperatura de transição vítrea), a partir da qual as regiões amorfas ou desordenadas readquirem a sua mobilidade. A T_g é um importante parâmetro para este tipo de material, pois para temperaturas superiores a T_g surgem os movimentos coordenados das cadeias poliméricas.

Vários procedimentos vêm sendo estudados para que se possa aumentar a condutividade e diminuir a cristalinidade dos polímeros, mantendo as suas propriedades mecânicas e sua alta flexibilidade.

Atualmente, sabe-se que de modo geral, a mobilidade iônica, responsável pela condutividade nesses materiais, é maior quando o polímero está na fase amorfa, e que nessa condição, a condutividade é duas a três ordens de magnitude maior que na fase cristalina[4]. Deste modo, as pesquisas têm se encaminhado no sentido de obter filmes com fase amorfa estável, baixa temperatura de transição vítrea e boa flexibilidade das cadeias poliméricas, as quais são responsáveis pelo transporte iônico. Assim, algumas modificações têm sido propostas para se melhorar as propriedades físicas e elétricas. Entre elas podemos mencionar: (i) preparação de blendas poliméricas; (ii) adição de partículas inorgânicas (fillers), os quais ajudam a diminuir a cristalinidade da matriz polimérica sem diminuir as suas propriedades mecânicas; (iii) adição de plasticizantes orgânicos que irão aumentar a flexibilidade das cadeias poliméricas.

Forsyth e col.[5] publicaram um estudo de eletrólitos sólidos poliméricos com base de *polyether-urethane* complexado com sal de lítio e um solvente (plasticizante) de baixo peso molecular. Estes autores observaram um aumento na condutividade do material e usaram as técnicas de RMN para fazer um estudo da dinâmica iônica no eletrólito polimérico. Eles observaram uma diminuição da associação anion-cátion com o aumento da concentração dos plasticizantes *dimethyl formamide* (DMF) e *propylene carbonate* (PC). O plasticizante DMF também diminui as interações cátion-polímero, enquanto o plasticizante PC faz o oposto, provavelmente por proteger as interações ânion-cátion.

Ward e col. [6] usaram as técnicas de RMN de gradiente pulsado para determinar o coeficiente de difusão do ^{1}H, ^{7}Li e ^{19}F nos eletrólitos poliméricos na forma de gel baseados em *polyvinylidene fluoride* (PVDF) com sal de lítio ($LiCF_3SO_3$), e plasticizantes *tetraglyme* (TG) ou *dimethylformamide* (DMF). Os resultados para os eletrólitos na forma de gel são

similares aos encontrados para os eletrólitos líquidos. O coeficiente de difusão do lítio a 345K é da ordem de $10^{-10}m^2/s$ nas amostras com DMF.

Chung e col. [7] estudaram condutividade em eletrólitos poliméricos com plasticizantes PC e DMSO, onde conseguiram um aumento de duas ordens de magnitude na condutividade com a adição de plasticizantes, o que levanta a hipótese de que a complexação entre plasticizantes e o lítio tenha um papel importante no aumento da condutividade iônica observada. Entretanto, é difícil de estabelecer uma clara relação entre a condutividade iônica do sistema e a polaridade do plasticizante, pois outros fatores como viscosidade do sistema e a habilidade de solvatar ânions e cátions também são fatores importantes para a condutividade iônica. Como é bem conhecido, a condutividade iônica de um sistema depende do número de portadores de carga e da sua mobilidade, e neste trabalho foram considerados alguns critérios que levam a um aumento da condutividade iônica do sistema: (i) a habilidade do solvente de solvatar ânions e cátions indicados pelo número de doadores (DN; PC<PEG<DMSO) e aceitadores (AN; PEG<PC<DMSO). (ii) a constante dielétrica (ε) do solvente. (iii) A viscosidade (η) do solvente. De acordo com estes autores, valores altos de DN e NA, e valores baixos de ε e η são importantes para se conseguir altas condutividades iônicas.

Neste trabalho, foi estudado um novo eletrólito sólido polimérico com base em amido rico em amilopectina, que é uma matriz polimérica semi cristalina formada por grânulos. O amido é um material interessante devido as suas propriedades mecânicas e de complexação, e também pela sua solubilidade em alguns solventes, como água ou glicerol, os quais modificam a sua estrutura, aumentando a sua fase amorfa. Com o objetivo de obter eletrólitos sólidos poliméricos, a amilopectina foi polimerizada com glicerol, reduzindo-se

a cristalinidade do amido e sua temperatura de transição vítrea. Para as propriedades de condução, foi adicionado o sal perclorato de lítio ($LiClO_4$).

Para a caracterização da dinâmica das cadeias poliméricas e dos íons Li^+, mecanismos de relaxação e interações dominantes, foram utilizadas as técnicas de Ressonância Magnética Nuclear pulsada, RMN, nos núcleos ^1H e ^7Li. Realizamos estudos da análise da forma de linha de ressonância e de sua evolução com a temperatura, e do tempo de relaxação spin-rede T_1 em função da temperatura. As freqüências de ressonância (ou freqüência de Larmor) usadas foram 36MHz para o ^1H e 155.4MHz para o ^7Li. A temperatura de transição vítrea foi determinada por calorimetria diferencial (*Diferential Scanning Calorimetry,* DSC).

O plano deste trabalho se divide em: **Capítulo 1** – neste capítulo serão apresentados conceitos básicos em ressonância magnética nuclear, como relaxação magnética nuclear e função densidade espectral. **Capítulo 2** – serão apresentados os métodos experimentais utilizados para as medidas de RMN. **Capítulo 3** – aqui serão apresentados os resultados do estudo de RMN, assim como uma discussão de todos os resultados de RMN e das caracterizações realizadas. **Capítulo 4-Conclusões** – neste tópico encerra-se este trabalho com a apresentação das conclusões obtidas dos resultados mais importantes. **Referências Bibliográficas** – aqui serão expostas todas as referências bibliográficas citadas neste trabalho.

1. Princípios de Ressonância Magnética Nuclear

1.1 Spins Nucleares

Para que seja possível a existência das técnicas de RMN, tem que haver interação entre um campo magnético externo e os momentos magnéticos dos núcleos em estudo. Apenas os núcleos que apresentam momento angular de spin semi-inteiro são passíveis de estudo por RMN. Núcleos com número atômico (Z) e número de massa (A) pares apresentam momento angular de spin nulo (por exemplo: $^{12}C_6$ e $^{16}O_8$), o que não torna possível estudar estes núcleos por RMN. Os núcleos que possuem número atômico (Z) impar e número de massa (A) par apresentam momento magnético nuclear inteiro (por exemplo: $^{14}N_7$ e $^{2}H_1$), que também não os torna passíveis de um estudo por RMN. Já os núcleos que possuem número atômico (Z) e número de massa (A) impares, apresentam momento angular de spin semi-inteiro, que são alvo dos estudos por RMN.

A tabela 1.1 resume os principais núcleos estudados pelas técnicas de RMN e seus respectivos spins.

Tabela 1 – Principais núcleos em RMN e seus respectivos spins.

Núcleo	Spin
^{1}H	½
^{19}F	½
^{13}C	½
^{31}P	½
^{7}Li	3/2

Podemos expressar uma relação entre o momento de dipolo magnético μ e o momento angular L do núcleo pela equação:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \qquad (1.1)$$

onde γ é o fator giromagnético do núcleo, que é uma constante de proporcionalidade.

Agora vamos supor que submetemos um núcleo do átomo de hidrogênio a um campo magnético constante e uniforme,conforme mostra a figura 1.1. Teremos para a energia de interação entre o momento magnético μ e o campo magnético externo B

$$E = -\vec{\mu}.\vec{B} \qquad (1.2)$$

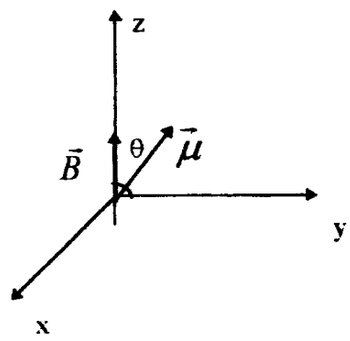

FIGURA 1.1- Momento magnético $\vec{\mu}$ de um núcleo submetido a um campo magnético constante e uniforme $\vec{B} = B_0.\hat{k}$.

Substituindo a equação (1.1) em (1.2), e considerando que o campo magnético esta na direção do eixo z, ou seja, $\vec{B} = B_0.\hat{k}$, teremos

$$E = -\gamma B_0 L_z \qquad (1.3)$$

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

Podemos escrever a equação (1.3) na forma de operadores representando a energia do sistema (E) pelo operador Hamiltoniano ($\hat{H}$) e substituindo L_z pelo seu correspondente operador ($\hat{L}_Z$)[9].

$$\hat{H} = -\gamma B_0 \hat{L}_Z \qquad (1.4)$$

Aplicando o operador $\hat{H}$ na função de onda ψ, obteremos os valores das auto-energias, ou auto-valores.

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \qquad (1.5)$$

Substituindo a equação (1.4) em $\hat{H}$, temos:

$$-\gamma B_0 \hat{L}_Z|\psi\rangle = E|\psi\rangle \qquad (1.6)$$

Analogamente, a forma como o operador de momento de spin L_Z atua sobre a auto-função $|\psi\rangle$ é dada por

$$\hat{L}_Z|\psi\rangle = m\hbar|\psi\rangle \qquad (1.7)$$

onde m pode assumir vários valores, que vão desde $-l$ até l

$$m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l \qquad (1.8)$$

Esse Hamiltoniano nos dá os possíveis níveis de energia

$$E = -m\hbar\gamma B_0 \qquad (1.9)$$

com

$$\omega_0 = \gamma B_0 \qquad (1.10)$$

onde ω_0 é denominado freqüência de Larmor, que é obtida a partir da diferença de energia entre níveis sucessíveis.

Quando $l=1/2$, temos dois valores possíveis para m, $-½$ e $½$, portanto, os valores encontrados para a energia de interação magnética, quando se aplica um campo B_0 constante, são dados por

$$E = +\frac{\gamma\hbar B_0}{2} \qquad (m = -1/2)$$

$$E = \frac{-\gamma\hbar B_0}{2} \qquad (m = 1/2) \qquad (1.11)$$

A figura 1.2 mostra a separação dos níveis de energia após a aplicação de um campo magnético. Esse efeito é conhecido como "efeito Zeeman".

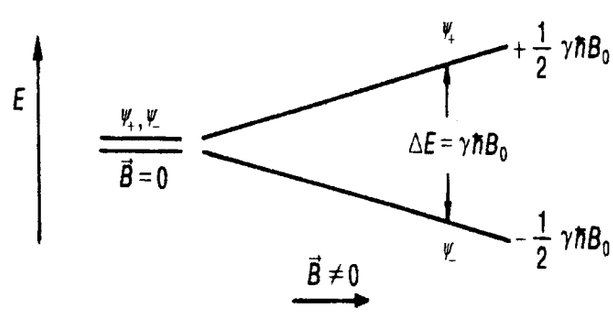

Figura 1.2 – Diagrama de energia[8]

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Pela 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 que tende a alinhar o momento na direção do campo $\left(\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}\right)$. O núcleo possui momento angular não nulo, então, o produto $\vec{\mu} \times \vec{H}$ nos diz que o núcleo terá um movimento de precessão em torno do campo magnético[10], e a frequência de precessão será dada por (1.10). A figura 1.3 mostra esse movimento de precessão:

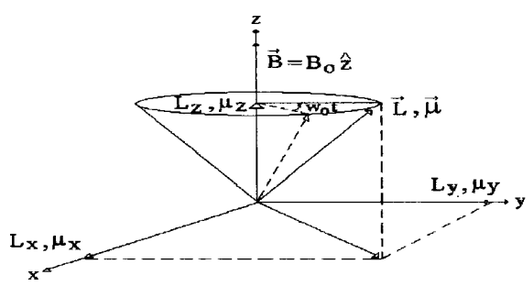

Figura 1.3 – Precessão do momento magnético nuclear total em torno de um campo magnético estático.

Em uma amostra real, espera-se encontrar 10^{23} núcleos atômicos precessionando em torno do campo magnético aplicado. Estatisticamente, temos duas populações, que podemos chamar de N^+ e N^- respectivamente e, de acordo com a lei de Boltzman da Mecânica Estatística, temos que

$$\frac{N^+}{N^-} = \exp\frac{\Delta E}{k_B T} \qquad (1.12)$$

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

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \tag{1.13}$$

Calculando esta razão, teremos que N^+/N^- difere de 1 em 10^6, que é uma diferença muito pequena entre as populações dos dois níveis. Esse pequeno excesso de população de um dos níveis pode ser entendido como um ligeiro excesso de spins precessionando a favor do campo magnético, que irá produzir uma magnetização de equilíbrio $\vec{M}_0$ conforme indicado na figura 1.4.

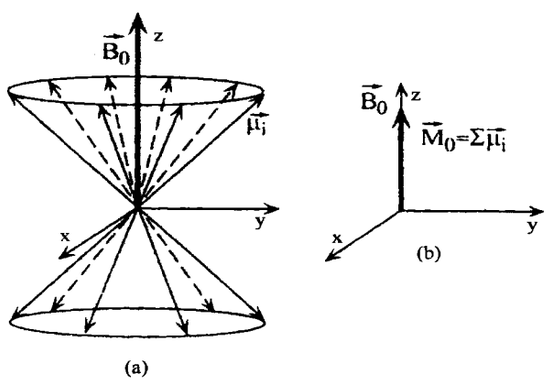

FIGURA 1.4- Magnetização resultante da diferença de população.

1.2 Condição de Bohr

As transições entre níveis sucessivos de energia nos levam à condição de Bohr[8]

$$\Delta E = h\nu \qquad (1.14)$$

Substituindo o valor da diferença de energia da equação (1.13) na equação anterior, obtemos

$$\gamma\hbar B_0 = h\nu \qquad (1.15)$$

Na equação acima podemos verificar uma relação entre o campo magnético externo B_0 e a freqüência das radiações eletromagnéticas (ν) capaz de estimular as transições entre os estados de spins consecutivos ($\Delta m = \pm 1$). Utilizando campos magnéticos que variam de 1 a 10T, e γ da ordem de 10^7 a 10^8 1/Ts, os valores de ν serão da ordem de dezenas ou centenas de megahertz, o qual estará na região das rádio-freqüências.

Um campo magnético oscilante B_1 na faixa da rádio-frequência produzirá transições de spin entre os níveis sucessivos de energia, levando a magnetização a um estado fora do equilíbrio. Esse é um dos princípios da Ressonância Magnética Nuclear.

1.3 Interação entre o campo magnético rotante e os spins nucleares.

Os momentos magnéticos μ estão distribuídos aleatoriamente em relação à direção do campo magnético externo $\vec{B} = B_0\hat{k}$, como sugere a figura 1. O momento angular $\vec{L}$ e o momento magnético $\vec{\mu}$ precisam ser projetados sobre a direção de $\vec{B}$

(direção z) para serem determinados como uma grandeza. Já as componentes L_x e L_y do momento angular não são constantes de movimento, ou seja, 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 1.5). Podemos entender isso como se μ_x *e* μ_y estivessem variando periodicamente, o que torna possível a 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 oscilante no plano x-y. Geralmente utilizamos para obtermos este campo $\vec{B}_1$ uma oscilação linear que pode ser considerada como a superposição de duas rotações em sentidos opostos. A figura 1.5 mostra um exemplo de campo oscilatório, onde temos o vetor $2\vec{B}_1\cos(\omega t)$ na direção de **x**. Este vetor é equivalente a soma de dois vetores rotativos de módulo B_1 girando no plano **x-y** com velocidades angulares ω e $-\omega$.

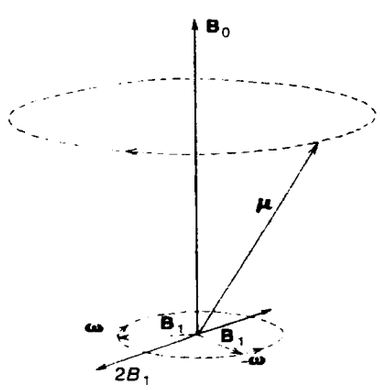

Figura 1.5 – Decomposição do vetor campo magnético oscilatório $2\vec{B}_1\cos(\omega t)$ na direção x em dois vetores rotativos de intensidade $\vec{B}_1$ [8].

O vetor $\vec{B}_1$ de velocidade angular $-\omega$ gira no sentido oposto a $\vec{\mu}$, portanto estes dois vetores nunca estarão em fase, assim o vetor $\vec{\mu}$ não terá nenhum tipo de interação com o vetor $\vec{B}_1$. Já o vetor $\vec{B}_1$ que gira com velocidade angular ω estará em fase com o vetor $\vec{\mu}$, pois ambos giram no mesmo sentido. Para que haja ressonância entre $\vec{\mu}$ e $\vec{B}_1$, é necessário que $\omega = \omega_0$.

O campo magnético $\vec{B}_1$ de velocidade angular ω provoca um torque sobre $\vec{\mu}$, que tende a alterar o ângulo θ entre $\vec{\mu}$ e $\vec{B}$, portanto, teremos:

$$\vec{\tau}_1 = \vec{\mu} \times \vec{H}_1 \qquad (1.16)$$

A figura 1.6 mostra a orientação da força que atua sobre $\vec{\mu}$ para o caso de $\vec{B}_1$ ser perpendicular ao plano definido pelas direções $\vec{\mu}$ e $\vec{B}$.

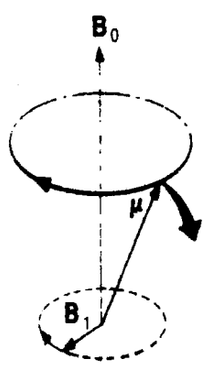

Figura 1.6 – Atuação do campo rotante $\vec{B}_1$ na orientação de $\vec{\mu}$ quando o campo é perpendicular ao plano definido pelas direções $\vec{\mu}$ e $\vec{B}$.

Podemos considerar o campo magnético rotante $\vec{B}_1$ como uma perturbação ($\vec{B}_1 << B_0$) que irá se somar ao Hamiltoniano total do sistema.

A probabilidade de transição dos spins nucleares depende das funções de onda ψ_+ e ψ_- que os determinam e também do operador Hamiltoniano $\hat{H}_1(t)$ dependente do tempo correspondente à perturbação provocada por $\vec{B}_1$. O Hamiltoniano perturbativo $\vec{H}_1(t)$ é dado por:

$$\hat{H}_1(t) = -\vec{\mu} \cdot 2\vec{B}_1 \cos(\omega t) \qquad (1.17)$$

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

$$\hat{H}_1(t) = -2\mu_x B_1 \cos(\omega t) \qquad (1.18)$$

utilizando o resultado de (1.1), teremos:

$$\hat{H}_1(t) = -2\gamma B_1 \hat{L}_x \cos(\omega t) \qquad (1.19)$$

A probabilidade da transição de spins entre dois estados é dado por:

$$P \propto \left| \langle \psi_+ | \hat{H}_1(t) | \psi_- \rangle \right|^2 \qquad (1.20)$$

Utilizando (1.19) em (1.20), encontra-se a seguinte probabilidade de transição:

$$P \propto \gamma^2 B_1^2 \left| \left\langle \psi_+ \middle| \hat{L}_x \middle| \psi_- \right\rangle \right|^2 \qquad (1.21)$$

A equação (1.21) nos diz que a probabilidade de transição é maior quanto maior for o fator giromagnético e o campo magnético rotante perturbador $\vec{B}_1$. O operador $\hat{L}_x$ (e também o $\hat{L}_y$) podem ser expressos pelos operadores $\hat{L}_+$ e $\hat{L}_-$, assim, teremos que

$$\left\langle \psi_+ \middle| \hat{L}_x \middle| \psi_- \right\rangle \qquad (1.22)$$

não será nula se ψ_+ e ψ_- diferirem de 1 no correspondente número quântico magnético m. A partir disto, temos a regra de seleção para as transições de spin nucleares:

$$\Delta m = \pm 1 \qquad (1.23)$$

1.4 Precessão da magnetização

Como já vimos anteriormente, núcleos com seus momentos magnéticos alinhados aleatoriamente, ao sofrerem a ação de um campo magnético constante

$\vec{B} = B_0\hat{k}$, terão um momento magnético total ou uma magnetização de equilíbrio $\vec{M}_0$. Esta magnetização, dada por (1.24) está ilustrada na figura 1.7.

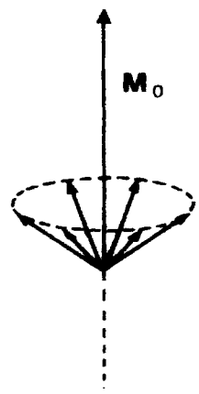

Figura 1.7 – Magnetização líquida resultante do ligeiro excesso de spins no estado ψ_+.

$$\vec{M}_0 = \frac{1}{V}\sum_i \vec{\mu}_i \qquad (1.24)$$

$\vec{M}_0$ se alinha na direção de $\vec{B} = B_0\hat{k}$. Para retirar a magnetização do seu estado de equilíbrio, aplica-se um campo rotativo $\vec{B}_1$ que esteja na frequência de Larmor e que seja perpendicular a $\vec{B} = B_0\hat{k}$, pois assim teremos uma alteração na distribuição dos momentos magnéticos dos spins nucleares.

Pela mecânica quântica, isso equivale a transições $\psi_+ \rightarrow \psi_-$ e $\psi_- \rightarrow \psi_+$, sendo que as primeiras têm maior probabilidade de ocorrência. A equação (1.16) nos diz que o torque resultante da aplicação de $\vec{B}_1$ promove transições de spins nucleares

entre os estados ψ_+ e ψ_-, e também tende a agrupar os vetores $\vec{\mu}$ em semi-cones, como mostra a figura 1.8.

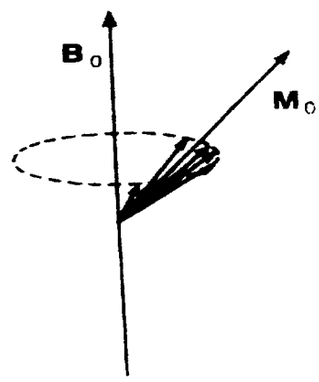

Figura 1.8 – Agrupamento de momentos magnéticos nucleares do estado ψ_+ devido a atuação do campo rotativo $\vec{B}_1$ [8].

A figura 1.9 mostra como evolui a magnetização em sistemas de coordenadas diferentes, em um sistema de coordenadas fixo do laboratório e num suposto sistema de coordenadas onde os eixos **x** e **y** giram em torno do eixo **z**. Podemos considerar esse novo sistema como um sistema girante de coordenadas **x'**, **y'** e **z'**, onde **z'** coincide com o eixo **z** do sistema fixo do laboratório.

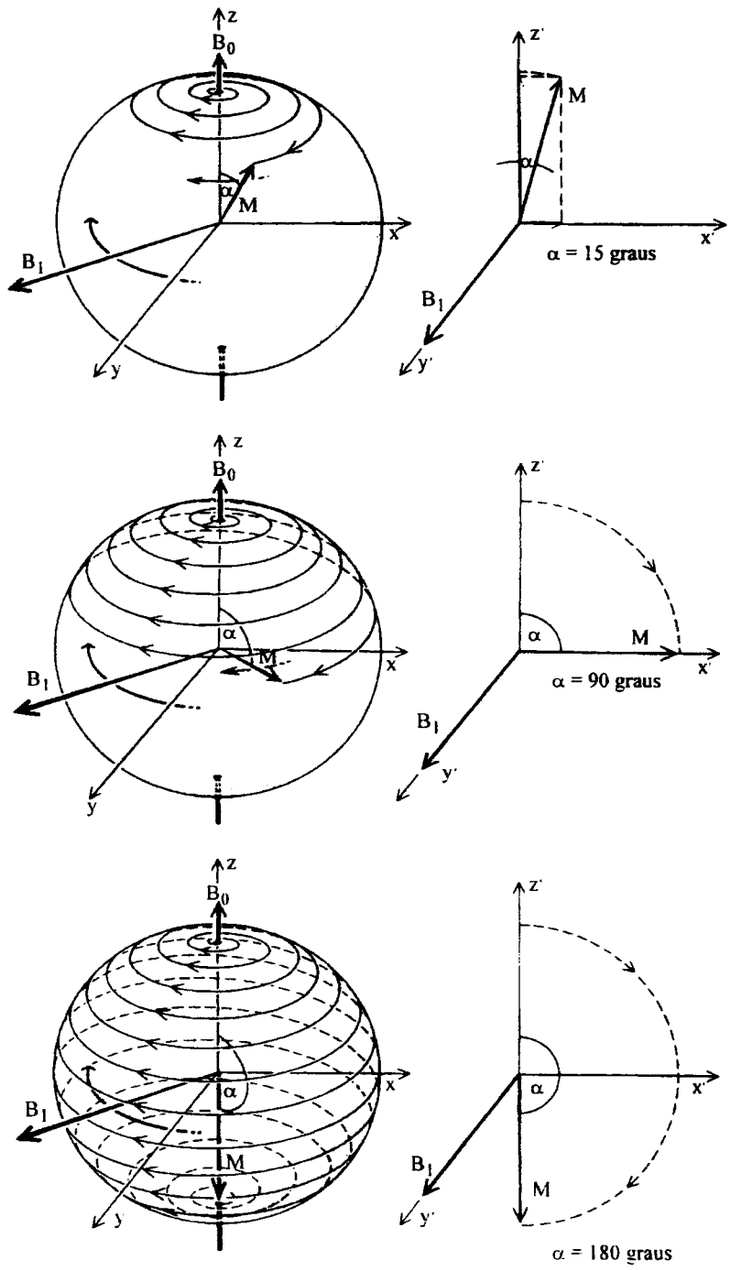

Figura 1.9 – Evolução temporal da magnetização no sistema fixo do laboratório (esquerda) e no sistema de coordenadas girantes (direita), para pulsos de 15°, 90° e 180°.

O ângulo que a magnetização forma com o eixo **z**, irá depender principalmente do tempo em que o campo $\vec{B}_1$ é aplicado. $\vec{B}_1$ se encontra na faixa da radiofrequência, ou seja, alguns MHZ, e é comum dizer que aplicamos "pulsos" de RF. O ângulo θ é dado por:

$$\theta = \gamma \vec{B}_1 T_p \qquad (1.25)$$

onde T_p é o tempo de duração do pulso, γ é o fator giromagnético do núcleo e B_1 a intensidade do campo magnético de RF. Os ângulos θ mais utilizados são π/2 e π, que produzem o efeito de levar a magnetização para o plano **x-y**, ou então, invertem a sua posição original. Geralmente se utilizam campos de RF da ordem de 1G, que determina uma duração para os pulsos da ordem de unidades a dezenas de microsegundos. Esse campo pode ser considerado como uma perturbação muito menor que o campo magnético externo, ou seja, $B_1 << B_0$.

Em um espectrômetro de RMN, a bobina utilizada para enviar os pulsos de RF é mesma utilizada para receber de volta o sinal da amostra em estudo.

Ao se aplicar um pulso de RF que gira a magnetização , por exemplo, de um ângulo de 90° com o eixo z, ou seja, aplicando um pulso de π/2, esta começará a precessionar no plano x-y na frequência de Larmor, possibilitando obter na mesma bobina que gerou o pulso, e que se encontra paralela ao plano x-y, uma tensão induzida por essa magnetização. Aqui devemos lembrar que a aplicação de um pulso π/2 faz com que haja uma mistura das populações de spin entre dois níveis, já a

aplicação de um pulso de π inverte totalmente as populações de spin entre dois níveis.

Um outro ponto a se considerar, é a quantia de amostra que estará dentro do "probe". O sinal obtido em experimentos de RMN é proporcional ao número de núcleos e, portanto, proporcional a quantidade de amostra que temos envolvida pelo bobina do "probe". Desse modo, para obtermos um bom sinal, devemos ter uma bobina que nos proporcione isso, assim sendo, devemos ter alguns cuidados com a sua construção, como por exemplo, rigidez mecânica, produção de campo homogêneo dentro dela e não utilização de materiais ferromagnéticos.

1.5 Interação dipolar magnética

A interação dipolar magnética é a interação direta entre momentos de dipolos magnéticos nucleares[14]. O momento de dipolo gera um pequeno campo magnético que atuará na sua vizinhança e que será sentido pelos momentos de dipolo magnéticos vizinhos.

Quando colocamos esses núcleos na presença de um campo magnético externo B_0, ocorrerá uma modificação do campo local sentido por cada núcleo, assim teremos:

$$B_{local} = B_0 + B_{dipolar} \qquad (1.26)$$

O campo dipolar depende dos momentos de dipolos magnéticos dos núcleos μ_i, das distâncias internucleares $\vec{r}$ e dos ângulos que os vetores internucleares fazem com o campo externo B_0. Um exemplo de interação dipolar magnética está na figura

1.10, onde o par de núcleos ^1H e X estão separados por uma distância r_{XH} e inclinada de um ângulo θ com relação ao campo magnético externo.

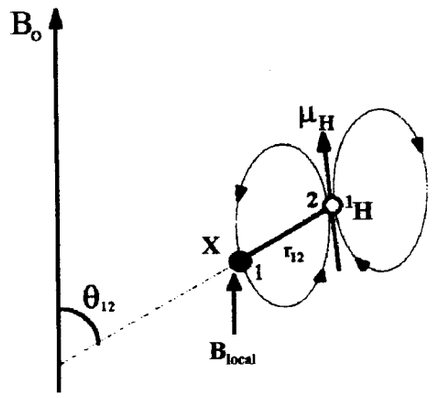

Figura 1.10 – Interação dipolar entre dois momentos de dipolos magnéticos na presença de um campo externo B_0, onde $r_{12} = r_{xH}$.

O campo local sentido pelo núcleo X é:

$$B_X = B_0 \pm \frac{\mu_H}{r^3_{XH}}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \qquad (1.27)$$

onde o sinal ± depende da orientação do spin do núcleo.

Na ausência da interação dipolar, o núcleo estaria interagindo somente com o campo magnético externo, o que apresentaria um espectro com uma única linha centrada na frequência ω_{0X}, onde $\omega_{0X} = \gamma_x B_0$. Ao considerar a interação dipolar magnética do núcleo X com o ^1H, a frequência de ressonância será dada em termos do campo local sentido pelo núcleo:

$$\omega_0 = \gamma_X B_X = \gamma_X \left(B_0 \pm B_{dipolar}\right) \tag{1.28}$$

que resultará num desdobramento da linha de ressonância em duas linhas, correspondendo às duas situações de spins do ^1H, como na figura 1.11.

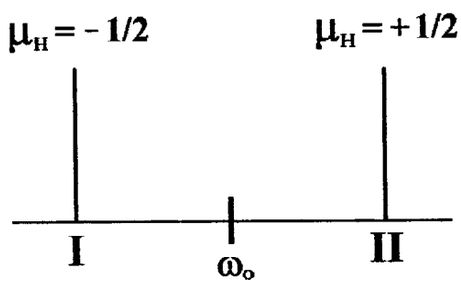

Figura 1.11 – Separação das linhas espectrais

A separação entre as linhas dependerá de μ, r e θ, o que torna possível através do espectro característico da interação dipolar, determinar a distância internuclear de uma amostra cristalina.

Para uma amostra líquida, a contribuição da interação dipolar torna-se nula, devido ao movimento rápido e aleatório dos vetores internucleares, o que resulta em um espectro com uma única linha estreita e bem definida, que é conhecida como espectro de alta resolução.

Para uma amostra sólida, o espectro apresenta uma forma alargada, caracteristico de uma interação dipolar magnética. Analisando três valores de θ e mantendo r fixo, é possível verificar a dependência das posições das linhas em função de θ.

1) Quando $\theta = 0$, o termo $(3\cos^2\theta - 1)$, será igual a 2, o que causará uma maior separação entre as linhas.

2) Quando $\theta = 90°$, o termo $(3\cos^2\theta - 1)$, será igual a -1, que causará a inversão das posições das linhas em relação à frequência ω_0.

3) Outra situação possível é que o termo $(3\cos^2\theta - 1)$ seja igual a zero, isso ocorre quando $\theta = 54°74'$. A anulação desse termo faz com que as duas linhas de ressonância se sobreponham, formando um espectro semelhante ao de uma amostra líquida. Esta situação é conhecida como condição de ângulo mágico, que serve como técnica utilizada para eliminar a contribuição dipolar. A figura 1.12 ilustra estes três casos.

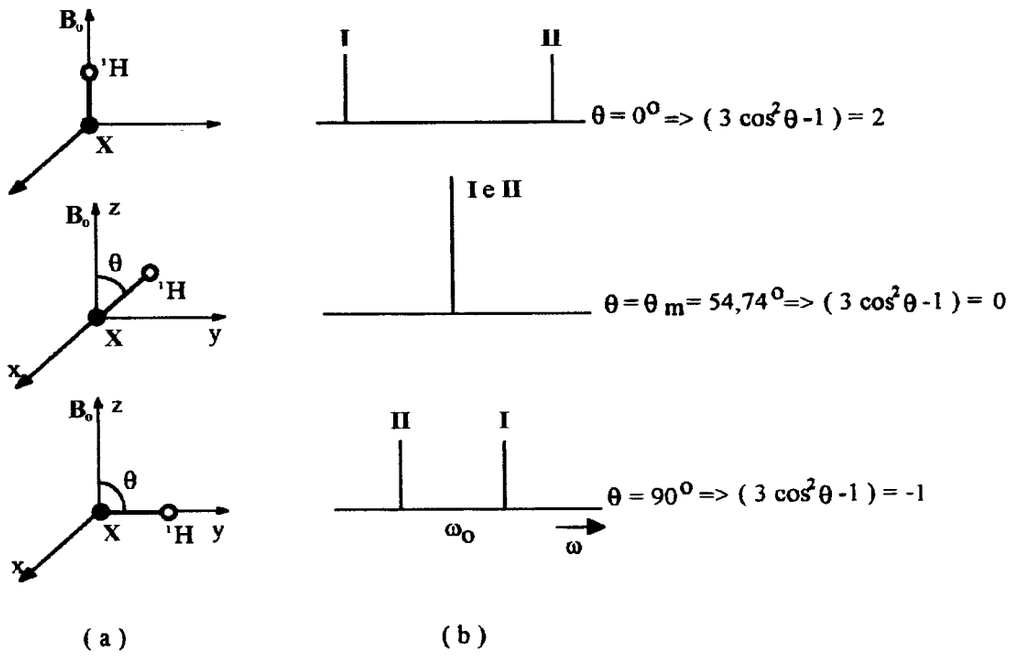

Figura 1.12 – (a) Variação da orientação do vetor internuclear em relação ao campo externo. (b) Posição das linhas espectrais em função da orientação do vetor internuclear.

Uma amostra policristalina terá todas as orientações possíveis do ângulo θ, o que resultará em uma distribuição contínua das linhas no intervalo de frequência dado por θ = 0° até θ = 90°. A contribuição de cada par de núcleos que leva a uma determinada frequência é diferente para cada ângulo θ. Fica mais simples entender, considerando uma esfera de raio r, tendo ao centro um núcleo X, e em toda a sua superfície colocam-se núcleos ^1H. Estabelecendo o eixo z como referência, identifica-se a presença de dois núcleos de ^1H no eixo z. No plano perpendicular a esse eixo, encontra-se um número maior de ^1H, o que significa uma contribuição

maior do campo dipolar quando θ = 90° e uma menor contribuição quando θ = 0°. A forma espectral está mostrada na figura 1.13.

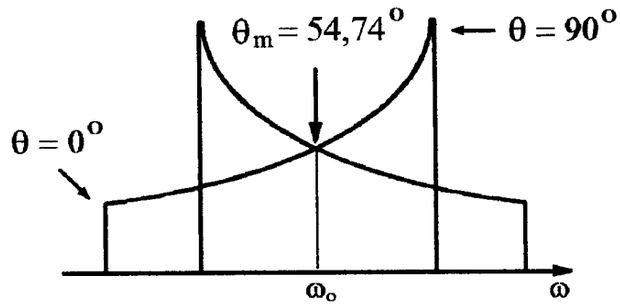

Figura 1.13 – Espectro para uma interação dipolar de uma amostra policristalina.

1.6) Relaxação Magnética Nuclear

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 (ω_0), elas induzem transições entre os níveis de energia.

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

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

Sabemos que ao 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 com campo (spins com menos energia) e contra o campo (spins com maior energia). Sabemos que essa diferença de populações produz uma magnetização resultante de equilíbrio $\vec{M}_0$ segundo o eixo z, que está alinhada com $\vec{B} = B_0\hat{k}$. Nesta situação de equilíbrio, temos que $M_z = M_0$ e $M_x = M_y = 0$. Quando se aplica o campo rotante $\vec{B}_1$, desfaz-se a situação de equilíbrio, ou seja, $\vec{M} \neq \vec{M}_0$. A partir daí, começam 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 para seus valores de equilíbrio exponencialmente, podemos usar as seguintes equações para descrever essa situação:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \tag{1.29}$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \tag{1.30}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \tag{1.31}$$

Como T_1 está relacionado com a componente **z** da magnetização, este é denominado de *tempo de relaxação longitudinal*. Como T_2 está relacionado com as componentes **x** e **y** da magnetização, este é chamado de *tempo de relaxação transversal*.

Para que M_z retorne ao seu estado de equilíbrio é necessário que o excesso de energia adquirido pelo sistema de spins após a aplicação de $\vec{B}_1$ seja transferido para outros graus de liberdade do meio, que são chamados, por razões históricas, de "rede", portanto chamamos T_1 de *tempo de relaxação spin-rede*.

Por outro lado, para que M_x e M_y recuperem o estado de equilíbrio, não é necessário que haja transferência de energia, bastando apenas que o excesso de spins responsáveis por $\vec{M}$ passem a ter 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, pode ser devido ao fato de haver interação direta entre spins nucleares (interação dipolar). Por esta razão, T_2 também é chamado de *tempo de relaxação spin-spin*.

1.6.2) Equações de Bloch

Os processos de relaxação longitudinal e transversal são melhor entendidos através das equações de Bloch, que foram propostas inicialmente para 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:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\left(\vec{M} \times \vec{B}_T\right) \tag{1.32}$$

onde

$$\vec{B}_T = \vec{B} + \vec{B}_1 \tag{1.33}$$

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

$$B_z = B_0$$

$$B_y = -B_1 \operatorname{sen} \omega t$$

$$B_x = B_1 \cos \omega t \tag{1.34}$$

de onde vem

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma\left(M_y B_0 + M_z B_1 \operatorname{sen} \omega t\right) \tag{1.35}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma\left(M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_0\right) \tag{1.36}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma\left(M_x B_1 \operatorname{sen} \omega t + M_y B_1 \cos \omega t\right) \tag{1.37}$$

A variação total da magnetização é obtida associando as equações (1.35) e (1.30), (1.36) e (1.31) e também (1.37) e (1.29).

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma\left(M_y B_0 + M_z B_1 \operatorname{sen} \omega t\right) - \frac{M_x}{T_2} \tag{1.38}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma\left(M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_0\right) - \frac{M_y}{T_2} \tag{1.39}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma\left(M_x B_1 \operatorname{sen}\omega t + M_y B_1 \cos\omega t\right) - \frac{\left(M_z - M_0\right)}{T_1} \qquad (1.40)$$

As três equações acima, (1.38), (1.39) e (1.40) são conhecidas como *equações de Bloch.*

1.6.3) Teoria das perturbações para a relaxação – modelo de dois níveis.

Sabemos que os núcleos em uma amostra têm seu campo local modificado devido à movimentação dos núcleos vizinhos. Vamos supor que esses núcleos tenham um movimento aleatório, e que o campo local sentido pelos núcleos também possuam uma dependência aleatória no tempo. Utilizaremos a teoria de Bloembergen, Purcell e Pound **(modelo BPP)**, que se baseia na teoria das perturbações dependentes do tempo para calcular probabilidades de transição.

O Hamiltoniano de spin para um próton isolado, dado por (1.4), corresponde a energia Zeeman. Na presença de um campo local, gera-se um potencial aleatório perturbador, *V(t)*, que é incluso no hamiltoniano local. O hamiltoniano, pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V(t) \qquad (1.41)$$

resolvendo a equação de Schroedinger dependente do tempo para o Hamiltoniano acima e fazendo algumas substituições de variáveis, chegamos a probabilidade do sistema sofrer uma transição do estado ψ_+ para ψ_-

$$P_{+\to-} = \frac{\left|V_{+-}\right|^2}{\hbar^2} \int_{t=0}^{t=T} dt \int_{t=-t}^{t=T-t} f(t+\tau) f(t) e^{\frac{i}{\hbar}(E_- - E_+)\tau} d\tau \qquad (1.42)$$

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

$$\langle G(\tau)\rangle = \overline{f(t+\tau)f(t)} = \lim_{T\to\infty}\int_{t=0}^{t=T} f(t+\tau)f(t)dt \qquad (1.43)$$

e *f(t)* possui um valor definido, independente do tempo *t*. *G(τ)* é a função de *autocorrelação* ou simplesmente *função de correlação*.

Devemos tomar o integrando da equação (1.42), $f(t+\tau)f(t)$, como sendo igual a função *G(τ)*, pois este é o responsável pela probabilidade de transição $P_{\uparrow\to\downarrow}$.

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

$$J(w) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau \qquad (1.44)$$

Pode-se supor que *f(t)*, através da equação (1.43), está relacionada com o movimento browniano da molécula, e embora $f(t+\tau)f(t)$ seja diferente para cada molécula e cada valor de *t*, em média, *G(τ)* é o mesmo para todas as moléculas e

independe do tempo, dessa forma a probabilidade de transição dada por (1.42) é constante e igual a

$$P_{+\to-} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\overline{V_{+\to-}(t)}\right|^2 J(w_0) \tag{1.45}$$

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

A função de auto-correlação pode ser interpretada como uma *função memória*, ou seja, ela mede durante quanto tempo uma dada propriedade do sistema exibe um certo comportamento até este ser anulado pelos movimentos macroscópicos das moléculas vizinhas.

A figura 1.14 mostra um exemplo de uma função de auto-correlação em função do tempo.

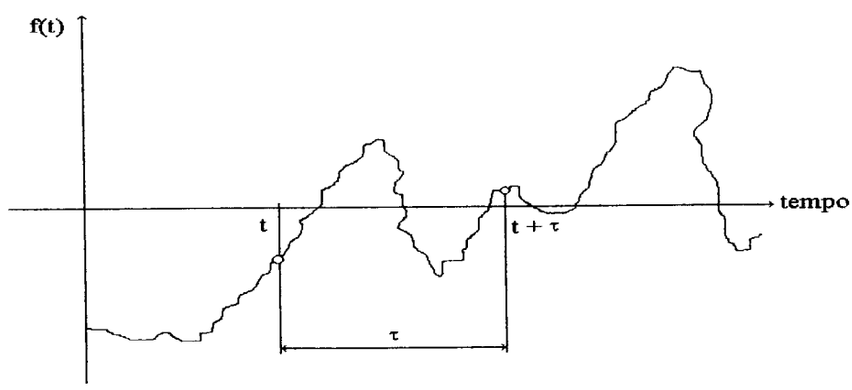

Figura 1.14 – Construção de uma função de autocorrelação para uma função aleatória *f(t)*.

Segundo o modelo BPP, *G(τ)* se comporta como uma exponencial decrescente com um tempo de decaimento τ_c

$$G(\tau) = e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} \tag{1.46}$$

onde τ_c é chamado *tempo de correlação*. Este é o tempo que uma flutuação típica leva até se anular, ou seja, atingir aproximadamente 37% do seu valor original. Em geral, *G(τ)* é uma função real.

Lembrando que a função densidade espectral *J(w)* é definida como a transformada de Fourier da função *G(τ)*, dado pela equação (1.46), temos que

$$J(w) = \frac{2\tau_c}{1 + w^2\tau_c^2} \tag{1.47}$$

Essa função densidade espectral apresenta valor máximo quando *w=0*, resultando em $J(0) = 2\tau_c$. Substituindo a equação (1.47) na equação (1.45), obtemos para a probabilidade de transição a seguinte expressão

$$P_{+\to-} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\overline{V_{+\to-}(t)}\right|^2 \frac{2\tau_c}{1 + w_0^2\tau_c^2} \tag{1.48}$$

Em um processo termicamente ativado, o tempo de correlação é uma função da temperatura, ou seja, $\tau = \tau(T)$. A figura 1.15 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 $\left(\int_0^\infty J(w)dw = \frac{\pi}{2}\right)$, o que implica que uma variação de τ_c não altera os movimentos moleculares, apenas varia a sua distribuição de freqüências no intervalo $-1/\tau_c$ a $1/\tau_c$, ou seja, a energia de interação entre os spins é distribuída de maneiras diferentes para cada valor de τ.

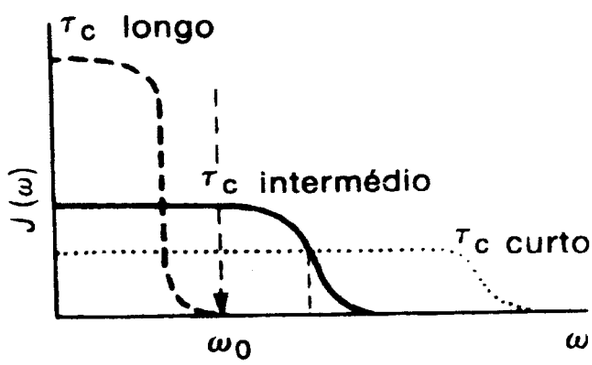

Figura 1.15 – Função densidade espectral *J(w)* em função de *w*, para vários valores do tempo de correlação τ_c; τ_c longo $(w_0\tau_c \cong 10^{13})$, τ_c intermediário $(w_0\tau_c \cong 1)$ e τ_c curto $(w_0\tau_c \cong 10^3)$[8].

Para o caso de se considerar uma frequência fixa w_0 (frequência de Larmor ou a frequência 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 valor máximo em τ_c intermediário $(w_0\tau_c >> 1)$. 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 sua 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.

1.7) Relaxação Dipolo-Dipolo

A expressão para a energia magnética entre dois núcleos *A* e *B*, cujos momentos de dipolos magnéticos são $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$, é dada por[8]:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi}\left[\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - 3\frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5}\right] \tag{1.49}$$

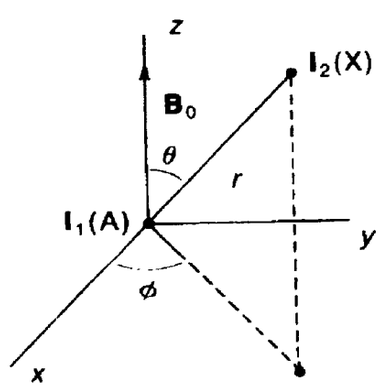

Figura 1.16 – Interação dipolar entre μ_1 e μ_2 (definição geometrica).

A expressão quântica para a interação dipolar é obtida utilizando $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$.

$$\hat{H}_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\frac{\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{r^3}\left[\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 - 3\frac{\left(\vec{I}_1 \cdot \vec{r}\right)\left(\vec{I}_2 \cdot \vec{r}\right)}{r^5}\right] \tag{1.50}$$

Expandindo os produtos escalares e utilizando coordenadas polares, de acordo com a figura, obtemos a seguinte equação:

$$\hat{H}_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\frac{\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{r^3}\left[\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}\right] \tag{1.51}$$

onde os termos de $\hat{A}$ a $\hat{F}$ são definidos pelas equações abaixo:

$$\hat{A} = -\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \tag{1.52}$$

$$\hat{B} = \frac{1}{4}\left[\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+}\right]\left(3\cos^2\theta - 1\right) \tag{1.53}$$

$$\hat{C} = \frac{3}{2}\left[\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2+} + \hat{I}_{1+}\hat{I}_{2z}\right]\operatorname{sen}\theta\cos\theta e^{-i\phi} \tag{1.54}$$

$$\hat{D} = -\frac{3}{2}\left[\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2z}\right]\operatorname{sen}\theta\cos\theta e^{i\phi} \tag{1.55}$$

$$\hat{E} = -\frac{3}{4}\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2+}\operatorname{sen}^2\theta e^{-2i\phi} \tag{1.56}$$

$$\hat{F} = -\frac{3}{4}\hat{I}_{1-}\hat{I}_{2-}\,\mathrm{sen}^2\,\theta e^{2i\phi} \qquad (1.57)$$

Cada um dos termos $\hat{A}$ a $\hat{F}$ contém um fator de spin e um fator geométrico cujos efeitos serão discutidos separadamente mais adiante.

O fator comum

$$R = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\frac{\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{r^3} \qquad (1.58)$$

recebe o nome de constante de acoplamento dipolar, que é responsável pelo grande alargamento dos espectros de RMN de sólidos.

A seguir temos um diagrama de níveis de energia, que mostra as possíveis transições relacionadas aos termos dipolares de $\hat{A}$ a $\hat{F}$ para o caso heteronuclear

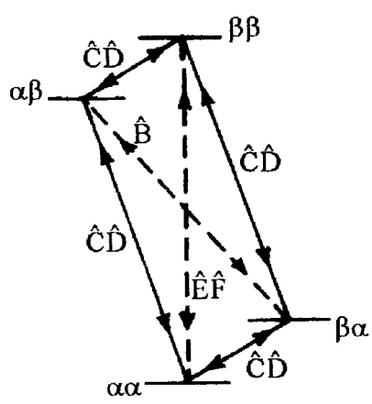

Figura 1.17 – Diagrama de níveis de energia.

Os termos $\hat{A}$ e $\hat{B}$ apresentam $\Delta m = 0$, portanto, o termo $\hat{A}$ mantém o sistema no mesmo estado. O termo $\hat{B}$ é o responsável pela troca entre os estados de spin αβ e βα, pois contém os operadores $\hat{I}_+$ e $\hat{I}_-$. Os termos $\hat{C}$ e $\hat{D}$ são os responsáveis pelas transições que envolvem $\Delta m = \pm 1$. Os termos $\hat{E}$ e $\hat{F}$ são os responsáveis pelas transições que envolvem $\Delta m = \pm 2$. Os termos de $\hat{B}$ a $\hat{F}$ estão relacionados ao movimento molecular, e estes termos são responsáveis pela criação de campos magnéticos locais, os quais resultarão na relaxação spin-rede caso tenham freqüências adequadas. Todos os seis termos contribuem de alguma forma para os fenômenos da relaxação, no entanto, quando se trata das transições induzidas por RF, estas estão limitadas à regra de seleção $\Delta m = \pm 1$.

1.8) Cálculo de T_1 e T_2 para spin ½.

Para esta secção, vamos tomar como exemplo 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 a partir de movimentos brownianos. Supondo que $H^*(t)$ tenha valor médio nulo, pois possui as componentes H_x^*, H_y^* e H_z^* não correlacionadas, apresenta flutuações com um tempo de correlação característico τ_c, então, podemos escrever a perturbação $V(t)$ em termos desse campo local $H^*(t)$ que atua sobre o dipolo $\vec{\mu} = \gamma\vec{L}$ como[10]

$$V(t) = -\gamma \vec{L} \cdot \vec{H}^*(t) = -\gamma \sum_q L_q H_q^*(t) \qquad (1.59)$$

ou, podemos representar (1.59) na forma matricial como

$$V(t) = \begin{bmatrix} V_{++} & V_{+-} \\ V_{-+} & V_{--} \end{bmatrix} \qquad (1.60)$$

Executando a somatória na equação (1.59), obtemos

$$V(t) = -\gamma\left(L_x H_x^* + L_y H_y^* + L_z H_z^*\right) \qquad (1.61)$$

Podemos escrever os operadores L_x e L_y através dos operadores L_+ e L_- da seguinte forma

$$\hat{L}_x = \frac{\hat{L}_+ + \hat{L}_-}{2} \qquad (1.62)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hat{L}_+ - \hat{L}_-}{2} \qquad (1.63)$$

É possível demonstrar utilizando a teoria das perturbações e as equações de Bloch que

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2 \left[\overline{H_x^{*2}} + \overline{H_y^{*2}} \right] \frac{\tau_c}{1 + w_0^2 \tau_c^2} \tag{1.64}$$

A forma das expressões das taxas de relaxação varia de acordo com o tipo de movimento que está causando a relaxação nuclear, como por exemplo, em movimentos reorientacionais podemos usar a expressão

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + w_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4w_0^2 \tau_c^2} \right) \tag{1.65}$$

O segundo termo dentro do parênteses na expressão acima se deve ao fato de considerarmos o termo de interação dipolar composto por todo o alfabeto dipolar ($\hat{A}$ a $\hat{F}$) que induzem transições de níveis de energia.

De modo geral, os movimentos de cada sistema em estudo são os responsáveis pelos mecanismos que causam o processo de relaxação. Esses mecanismos podem se manifestar de duas formas, a primeira delas é através de interações magnéticas na forma de acoplamentos de momento de dipolo magnético entre núcleos de uma mesma espécie (interação homonuclear) e entre núcleos de espécies diferentes (interação heteronuclear). A segunda forma de interação ocorre através de interações quadrupolares, que é o acoplamento nuclear de momentos de quadrupolo elétrico, que ocorrem quando temos momentos de spin > ½.

Nos complexos poliméricos estudados neste trabalho, estudamos os núcleos ^{1}H e ^{7}Li, sendo que o ^{1}H possui spin nuclear ½ e o ^{7}Li possui spin nuclear 3/2. Para o ^{1}H há interação dipolar magnética, que são verificadas através dos movimentos das

cadeias poliméricas. Para o ^{7}Li há interação quadrupolar magnética e há o movimento iônico do ^{7}Li saltando de sítio em sítio nas cadeias poliméricas.

Para os complexos poliméricos que estudamos, o tempo de relaxação spin-rede é expressado da seguinte forma para interações homonucleares (I-I) e heteronucleares (I-S), como temos na equação (3.4).

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\alpha\left[\frac{\tau_c}{1+w_I^2\tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1+2w_I^2\tau_c^2}\right] + C_q\left[\frac{\tau_c}{1+(w_I - w_s)^2\tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1+w_I^2\tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1+(w_I + w_s)^2\tau_c^2}\right] \quad (1.66)$$

onde

$$\alpha = \frac{\gamma^4\hbar^2 I(I+1)}{r^6} \quad (1.67)$$

onde γ é o fator giromagnético do núcleo, I o spin nuclear, r é a distância interatômica e C_q é a constante de interação quadrupolar, dado por (1.75).

1.9 Interações quadrupolares.

Núcleos com número quântico de spin maior que ½ possuem também um quadrupolo elétrico, o que significa dizer que comportam-se como uma única distribuição não esférica de carga elétrica.

A interação entre o quadrupolo e o ambiente eletrônico a sua volta faz com que diminua o tempo de vida dos estados magnéticos de spin nuclear de quadrupolo, o que pelo princípio da incerteza, faz com que haja uma maior incerteza no valor de

energia desses estados, que causa o aparecimento de bandas largas nos espectros de RMN.

Para as interações entre os núcleos quadrupolares, o Hamiltoniano referentes a estes interações será dado por[12]:

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(I+1)}\left\{3I_z^2 - I^2 + \frac{1}{2}\eta\left(I_+^2 + I_-^2\right)\right\} \qquad (1.68)$$

onde $I = \frac{1}{\hbar}L$, η é um parâmetro de simetria e eQ é o momento de quadrupolo.

Os desdobramentos de primeira e segunda ordem dos níveis de energia devido às interações quadrupolares elétricas, para um núcleo com spin 3/2, podem ser vistos na figura 1.18[15]

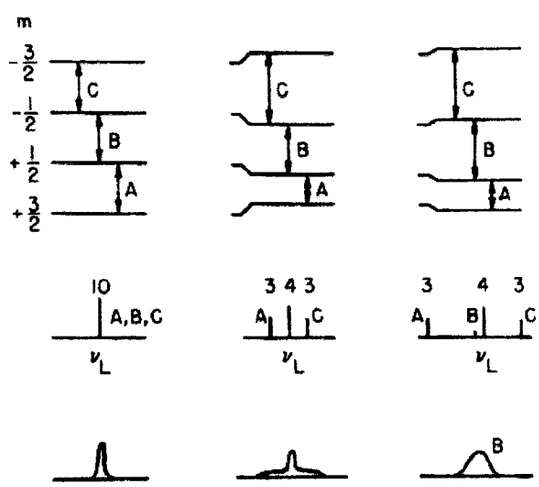

Figura 1.18 – Desdobramentos e formas espectrais esperadas nas interações quadrupolares de primeira e segunda ordem.

A parte superior da figura mostra os desdobramentos de primeira e de segunda ordem dos níveis de energia. A parte do meio mostra o espectro devido a um único núcleo, sendo que os números indicam as intensidades relativas, onde υ_L é a frequência de Larmor. A parte inferior da figura ilustra a forma da linha em uma amostra policristalina, sendo que a ilustração à esquerda mostra as linhas sem as interações quadrupolares, ao centro tem-se o desdobramento de primeira ordem, revelando os "satélites", e a direita temos o desdobramento de segunda ordem transformando os satélites em uma componente central.

A distribuição casual das orientações em um sistema policristalino e desordenado leva a um aumento para uma contínua distribuição de frequências. A linha resultante é denominada *powder pattern*, e as interações quadrupolares devem ser fracas para que as linhas sejam observadas.

1.10 Relaxação quadrupolar.

O fenômeno de relaxação quadrupolar ocorre devido as interações entre o momento nuclear quadrupolar e as flutuações dos gradientes de campo elétrico ao seu redor. Quando o spin do núcleo é maior que ½ (como o ^{7}Li, por exemplo) este momento de quadrupolo elétrico se acopla com o gradiente de campo elétrico produzido pelas distribuições de cargas no sítio do núcleo, assim as flutuações associadas ao núcleo são a fonte do mecanismo de relaxação.

Para um sistema onde a relaxação é devida principalmente a interação do momento de quadrupolo eQ com os gradientes de campos elétricos nucleares

presentes, a recuperação temporal da magnetização após um pulso de $\pi/2$ é a soma de duas ou mais exponenciais.

$$M_z - M_0 = -M_0\left[\frac{1}{5}e^{-W_1^t} + \frac{4}{5}e^{-2W_2^t}\right] \tag{1.69}$$

onde W_1 e W_2 são transições induzidas pela relaxação com $\Delta m = 1$ e $\Delta m = 2$

$$W_1 = \frac{2(eQ)^2}{\hbar^2}J(w_0) \tag{1.70}$$

$$W_2 = \frac{2(eQ)^2}{\hbar^2}J(2w_0) \tag{1.71}$$

Podemos perceber os efeitos da vizinhança molecular na densidade espectral. Assim, temos que

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_Q = \frac{2}{5}(W_1 + 4W_2) \tag{1.72}$$

que resultará em

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_Q = \frac{4}{5}\left(\frac{eQ}{\hbar}\right)^2\left[J(w_0) + 4J(2w_0)\right] \tag{1.73}$$

substituindo a função densidade espectral, obtemos

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_Q = C_Q\left[\frac{\tau_c}{1+w_0^2\tau_c^2}+\frac{4\tau_c}{1+4w_0^2\tau_c^2}\right] \qquad (1.74)$$

onde

$$C_q = \{3\pi^2(2I + 3)/10I^2(2I + 1)\}\nu_q^2 \qquad (1.75)$$

onde ν_q é a constante quadrupolar. Podemos observar que o segundo termo à direita da equação (1.74) é o mesmo encontrado na expressão (1.65) o qual resulta das densidades espectrais no modelo BPP. Isto implica que a dependência térmica, que aparece através do tempo de correlação τ da relaxação dipolar (1.65) e da relaxação quadrupolar (1.74) são idênticas e se superpõem. A relaxação quadrupolar é uma ferramenta muito sensível para investigar movimentos iônicos em sistemas desordenados porque a dinâmica do íon que difunde causa as flutuações no gradientes de campo elétrico locais provocando a relaxação magnética.

2. Caracterizações e Métodos experimentais

Neste capítulo será descrito o método de preparação e caracterização das amostras utilizadas neste trabalho, bem como a metodologia empregada no estudo realizado através da RMN.

2.1 Preparação e caracterização das amostras.

O objeto de estudo deste trabalho são eletrólitos sólidos poliméricos que foram obtidos através da polimerização de um amido rico em amilopectina com glicerol e contendo o sal perclorato de lítio.

As amostras de amido rico em amilopectina (Amidex 4001 produtos de milho Brasil Ingredientes Industriais Ltda.) foram misturadas com água (2% peso/volume) e aquecidas durante duas horas a 100°C. Após isso, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente e foi adicionado glicerol (Sinty) com diferentes porcentagens (entre 10% e 30%) da massa do amido. Também foi adicionado perclorato de lítio ($LiClO_4$) com concentração [O]/[Li] = 4-40. A solução final foi espalhada em uma placa

sintonizável de RF, modelo PTS 160, capaz de gerar sinais entre 0.1MHz a 160MHz de freqüência, e com 0.1volt a 1.0volt de amplitude. Esses sinais são modulados e amplificados na forma de "pulsos" retangulares de RF, com amplitudes da ordem de Kvolts e duração variando entre 1μs até 100μs. Os dois módulos responsáveis pela

de Teflon e secada por 48 horas a 40°C. As amostras foram armazenadas em uma câmara seca.

O material obtido foi caracterizado por drifração de raios-x, condutividade e calorimetria diferencial (*differential scanning calorimetry* DSC), sendo que para as medidas de DSC foi usado o equipamento SHIMADZU DSC 50 e assim foi encontrado sua temperatura de transição vítrea T_g. Essas análises foram feitas duas vezes na faixa de temperatura entre –100° a 200°C. A primeira análise foi feita a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, e a segunda, usada para a determinação de T_g, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

As medidas de difração de raios-X foram feitas em amostras com diferentes proporções de [O]/[Li], usando o equipamento URD-6, *Carls Zeiss Jena Instruments* com radiação CuKα.

As medidas de condutividade foram feitas usando um PGSTAT 30 Eco Chemie-Autolab com módulo FRA2 em atmosfera de vácuo na faixa de freqüencia de 10^6 a 10Hz com amplitude de 5mV[3].

2.2 Espectrômetro de RMN

O espectrômetro utilizado para obter os sinais de RMN do ^1H é um equipamento construído no laboratório, constituído de um eletroimã, um gerador de RF, um divisor de potência, um modulador, um amplificador, uma sonda, um receptor, um digitalizador e um computador. A figura 2.1 mostra o diagrama em blocos desse equipamento.

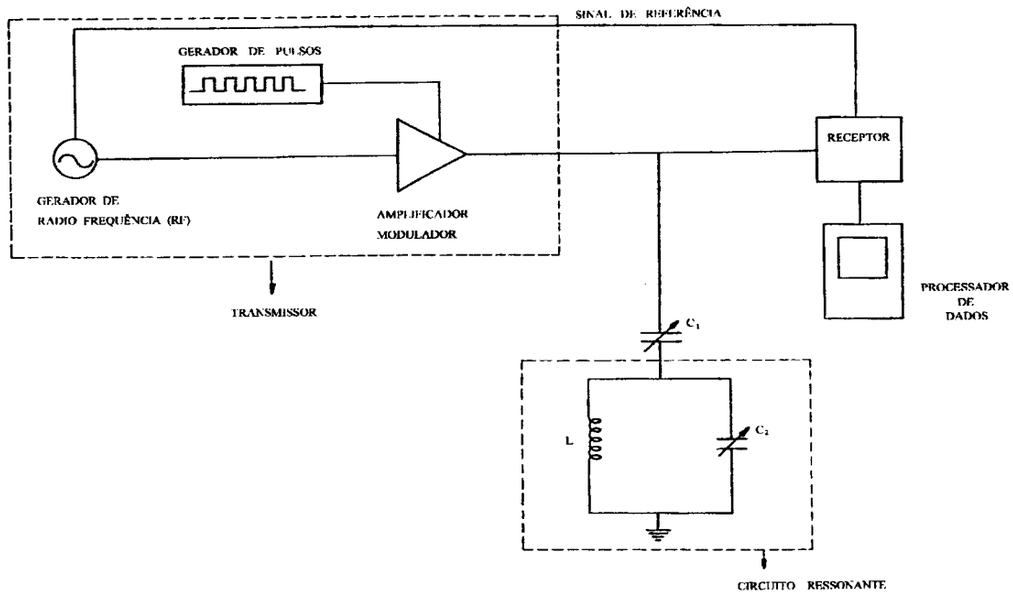

Figura 2.1 – Diagrama simplificado de um espectrômetro de RMN pulsado.

Para evitar detalhes técnicos de construção, que não pertence ao escopo desse trabalho, vamos dar uma descrição simplificada do espectrômetro de RMN pulsado.

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

Para a produção de sinais de rádio-frequência (RF), utiliza-se um gerador sintonizável de RF, modelo PTS 160, capaz de gerar sinais entre 0.1MHz a 160MHz de freqüência, e com 0.1volt a 1.0volt de amplitude. Esses sinais são modulados e amplificados na forma de "pulsos" retangulares de RF, com amplitudes da ordem de Kvolts e duração variando entre 1μs até 100μs. Os dois módulos responsáveis pela

geração dos pulsos amplificados que irão excitar os núcleos da amostra, correspondem a um modulador Tecmag (que também gera a seqüência de pulsos específica para cada tipo de medida) e um amplificador Matec, modelo 525. O sinal produzido pelo gerador de RF segue para um divisor de potência, que divide o sinal em dois com as mesmas características iniciais. Um dos sinais segue para o receptor (referência), e o outro vai para um modulador onde o sinal é modulado na forma de pulsos retangulares. Os pulsos passam por um filtro de diodos cruzados para cortar os ruídos de pequena amplitude, seguindo então para a bobina de RF utilizada dentro do ressoador, onde excitará a amostra. O sinal induzido (FID) retornará por um cabo de $\lambda/4$ de 50Ω. Depois de passar pelo cabo de $\lambda/4$, o sinal vai para um pré amplificador e daí para o receptor, o qual multiplicará esse sinal pelo sinal de referência que vem do divisor de potência. O sinal segue agora para um digitalizador (Nicolet 430), que acumula a digitalização dos sinais e faz médias para melhorar a razão sinal/ruído. Os dados são armazenados em um micro computador para posterior análise, sendo que este mesmo micro computador controla todo o sistema de geração de RF e aquisição de dados.

2.3 A sonda de RMN

O aparelho responsável pela excitação e detecção do sinal da amostra é a sonda ou "probe", o qual é composto por um circuito LC. Este circuito possui dois capacitores variáveis C_1 e C_2, que operam na faixa de 0.9 a 1.2pF, uma bobina com indutância de aproximadamente 2.54×10^{-7}H e fator de qualidade de aproximadamente 250. Este circuito deve ser acoplado pelos capacitores C_1 e C_2 de forma a obter uma impedância total de 50Ω e estar sintonizado na frequência de Larmor do núcleo da amostra. A figura 2.2 ilustra esse circuito.

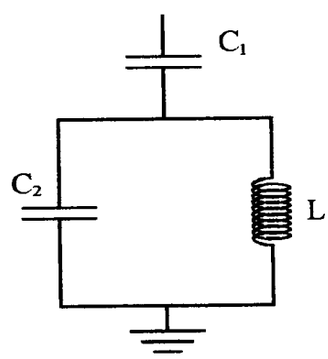

Figura 2.2 – Esquema que simboliza o circuito dentro do "probe".

O circuito LC foi montado conforme mostra a figura 2.3, onde duas barras paralelas sustentam todo o sistema. Um pequeno cilindro de cobre com 17mm de diâmetro por 40mm de comprimento guarda a bobina de RF. Todo o sistema é introduzido num cilindro de alumínio com 50mm de diâmetro por 450mm de comprimento.

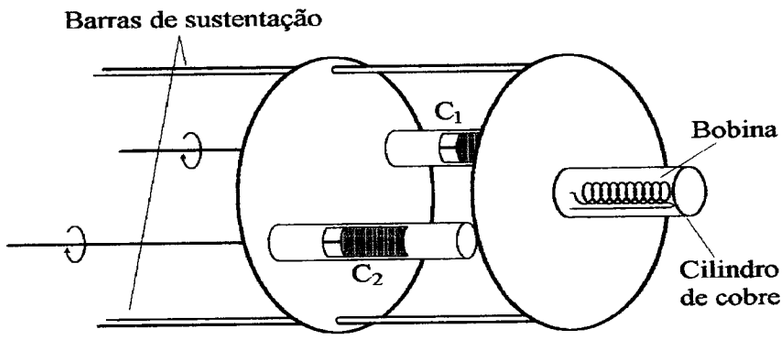

Figura 2.3 – Sistema de sustentação do probe.

Uma resistência de níquel-cromo é colocada em torno do cilindro de cobre, para medidas em temperaturas entre aproximadamente 20 a 150°C. A resistência é alimentada por uma fonte estabilizadora Tectrol modelo TCA (15 a 30A). A temperatura é controlada por um controlador de temperatura Gefran 3300 acoplado a um termopar cobre-constatan.

Um outro dispositivo acoplado ao cilindro de alumínio é responsável pelo resfriamento através de um fluxo de N_2. A figura ilustra 2.4 esse dispositivo.

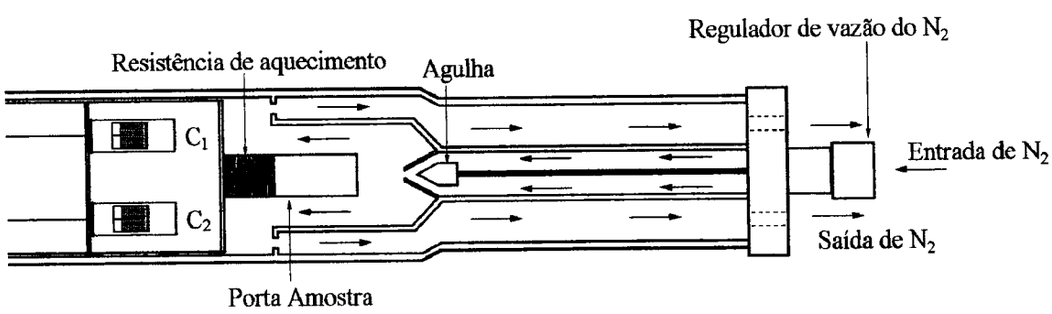

Figura 2.4 – Sistema de alta e baixa temperatura.

Uma válvula de agulha controla a vazão de N_2 de forma a manter sempre constante o fluxo de N_2. A temperatura é controlada pelo mesmo controlador que produz uma tensão na resistência de aquecimento para estabilizar o sistema na temperatura desejada. Dessa forma, conseguimos variar a temperatura de –150°C a 150°C.

2.4 O espectrômetro Varian de campo magnético de 9.4 Tesla

Para as medidas do ^{7}Li, utilizamos um espectrômetro Varian modelo *unity Inova 400*, constituído por um magneto super condutor da Oxford de 9.4 Tesla, conectados a uma *SparcStation 5* da *Sun*.

O "probe" utilizado é o 7mm Wideline da Dotty Scientific, modelo DSI-V186, cujo sistema de variação de temperatura permite o intervalo de –150°C a 120°C, sendo este controlador também da Dotty Scientific.

A figura 2.5 mostra o probe utilizado.

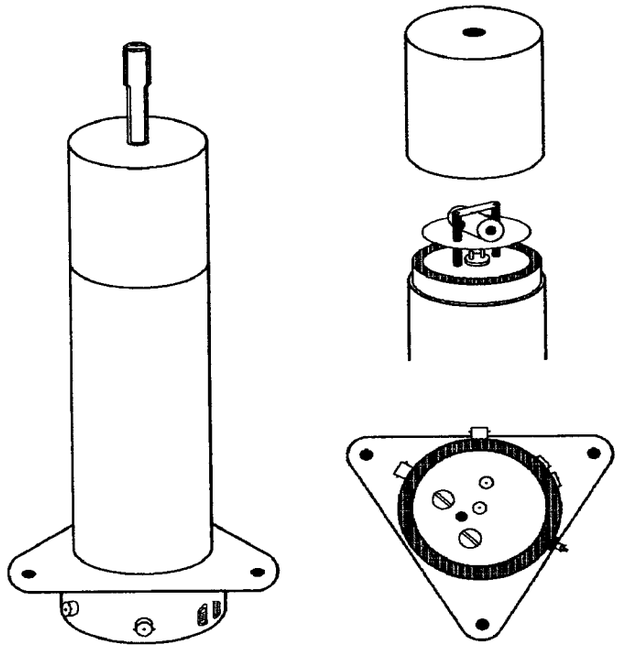

Figura 2.5 – Probe "wide line"da Dotty Scientific; a esquerda temos o probe fechado com a chaminé; a parte superior a direita temos o "probe" aberto mostrando o porta amostras; a parte inferior a direita mostra a parte inferior do probe com os capacitores variáveis.

O resfriamento é feito através do fluxo de nitrogênio gasoso resfriado. Esse resfriamento é conseguido através de uma bobina de cobre imersa em N_2 líquido, no qual circula gás, como mostra a figura 2.6.

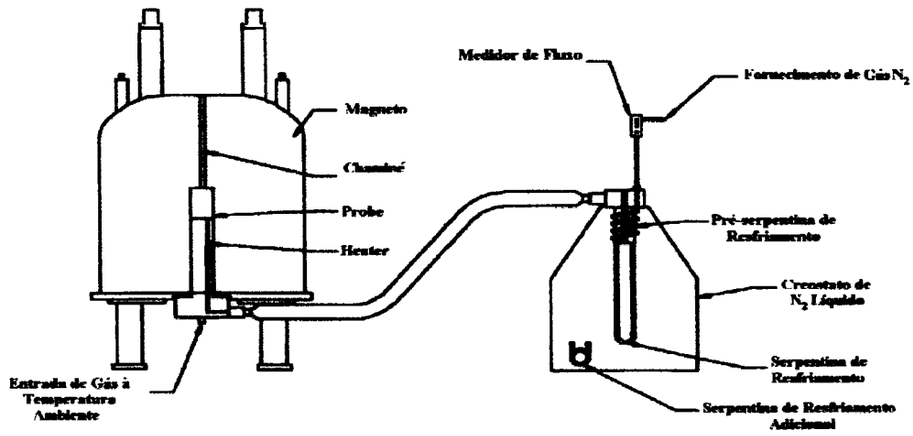

Figura 2.6 – Esquema do magneto Varian com o "probe' conectado ao criostato para resfriamento.

Para o ajuste da temperatura, uma resistência conectada ao controlador é acionada.

2.5 Medidas de Ressonância Magnética Nuclear

Nesta seção serão apresentadas as sistemáticas das medidas de ressonância magnética.

2.5.1 Técnicas de medida de forma de linha e de tempo de relaxação.

As medidas do ^1H foram realizadas no espectrômetro de campo magnético variável, a freqüência de 36MHz, e sob um regime de aquecimento de –110°C a 110°C para as taxas de relaxação e também para a forma de linha.

A seqüência utilizada para medir os tempos de relaxação spin-rede do ^1H é a de "saturação-recuperação", que será melhor explicada mais adiante. A forma de linha foi obtida através da transformada de Fourier do FID.

Para as medidas de RMN do núcleo ^7Li, foi utilizado o espectrômetro da Varian de 9.4 Tesla, a uma freqüência de 155.4MHZ. A sistemática de variação de temperatura foi a mesma empregada para as medidas do ^1H no espectrômetro a 36MHz, contudo, para as medidas da taxa de relaxação spin-rede, a temperatura foi variada de –40°C a 120°C.

A sequência para medida dos tempos de relaxação a baixas temperaturas (–40°C a 0°C) foi a de "eco quadrupolar" com "trem de pulsos", e para as outras temperaturas, utilizamos a sequência de "saturação-recuperação".

2.5.2. Forma de linha

A forma de linha, ou espectro de RMN é obtida pela transformada de Fourier do sinal de precessão livre, o chamado FID (Free Induction Decay). Para entender como se forma esse sinal, devemos 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 um 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 a frequência de Larmor w_0 em torno desse eixo, de forma que obtemos um vetor resultante desses momentos de dipolo magnético, paralelo ao eixo **z**, que é denominado de magnetização líquida. Nesta situação inicial de equilíbrio, a componente **z** do vetor M_z é igual a um valor constante, que podemos chamar de M_0, e os valores médios de M_x e M_y são zero. Aplicamos agora um segundo campo magnético $\vec{B}_1$ perpendicular a $\vec{B} = B_0\hat{k}$ e que esteja girando no plano **x-y** na frequência de Larmor, que é a condição para que ocorra ressonância.

O efeito do pulso de RF é fazer com que o vetor magnetização precessione na freqüência de Larmor em torno do eixo **z**, para que seja possível obter as componentes desse vetor no plano **x-y**. Como exemplo, podemos citar um pulso de $\pi/2$, que faria com que o vetor magnetização precessionasse totalmente no plano **x-y** e não tivesse nenhuma componente no eixo **z**, ou seja, teríamos $M_x \neq 0$, $M_y \neq 0$ e $M_z = 0$. Dessa forma é possível obter na própria bobina que gerou o pulso, e que está paralela ao plano **x-y**, uma tensão induzida por essa magnetização.

Devido a não homogeneidade do campo magnético $\vec{B} = B_0\hat{k}$ e das interações dipolares (entre os spins nucleares), o vetor magnetização tende a diminuir até zero no plano **x-y**, e essa diminuição, ou decaimento, é geralmente da forma exponencial e é denominado FID.

Caso a frequência do campo rotante $\vec{B}_1$ coincida com a frequência de ressonância de um só tipo de núcleo, o decaimento (FID) será uma exponencial simples. Caso $\vec{B}_1$ tenha uma frequência ligeiramente diferente da frequência de ressonância dos núcleos da amostra, após a aplicação de um pulso de $\pi/2$, a magnetização passará a precessionar no plano transversal do referencial girante. Assim, a bobina que detecta o sinal, e que se encontra em um referencial fixo, irá detectar um sinal de decaimento exponencial que se encontra ora em fase ora fora de fase com o plano da bobina, sendo que nesse caso, teremos um sinal de variação senoidal com amplitude de decaimento exponencial.

A figura 2.7 mostra uma função senoidal em função do tempo (FID) e a sua respectiva transformada de Fourier, correspondendo a uma função Lorentziana em função da frequência, com centro em w_0, que é denominado de *espectro de ressonância* ou *forma de linha.*

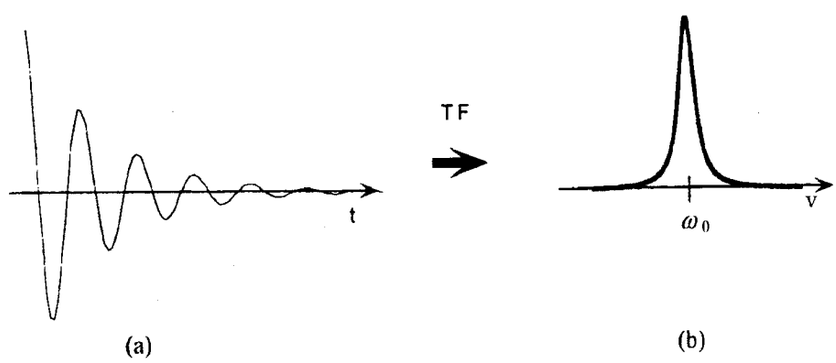

Figura 2.7 - O FID e a sua respectiva transformada de Fourier.

2.5.3 *Motional Narrowing* – Estreitamento de linha

Um dos métodos mais utilizados nas técnicas de ressonância magnética para estudar condutores iônicos poliméricos é analisar como varia a meia largura da linha à meia altura (HWHH – half width at half height) quando a amostra é submetida a diferentes temperaturas. Esse tipo de estudo, de como varia a largura de linha, é conhecido como "Motional Narrowing", ou seja, estreitamento provocado pelo movimento iônico quando há variação de temperatura.

Esse tipo de estudo nos fornece dados sobre a dinâmica das cadeias poliméricas (motional narrowing do ^{1}H), sobre os íons dissociados na estrutura polimérica (motional narrowing do ^{7}Li), e também o tempo de correlação τ_c, que pode ser interpretado como o tempo característico dos movimentos de origem iônica ou molecular que ocorre quando as amostras são submetidas a uma variação de temperatura. A frequência característica desses movimentos, $\nu_c = \frac{1}{\tau_c}$, é dada pela expressão modificada de *Bloembergen, Purcell* e *Pound*, ou seja, o modelo BPP[5]:

$$\nu_c = \frac{\Delta\nu(T) - \Delta\nu_r}{\tan\left\{\frac{\pi}{2}\left[\frac{(\Delta\nu(T) - \Delta\nu_r)^2}{(\Delta\nu_{rl} - \Delta\nu_r)^2}\right]\right\}} \qquad (2.1)$$

onde $\Delta\nu_{rl}$ é definido como a largura de linha de rede rígida a baixas temperaturas, $\Delta\nu_r$ é a largura de linha residual a altas temperaturas e $\Delta\nu(T)$ é a variação da largura de

linha em função da temperatura. A equação acima mostra uma dependência com a tangente da largura de linha, essa dependência surge de uma relação entre a largura de linha real com a densidade espectral obtida pelo **modelo BPP**, sendo que esta relação é mostrada pela equação

$$\Delta w^2 = \overline{\Delta w_0^2} \frac{\int_{-\Delta w}^{\Delta w} J(w)dw}{\int_{-\infty}^{\infty} J(w)dw} \qquad (2.2)$$

onde Δw^2 corresponde a largura de linha da rede rígida e $J(w)$ a função densidade espectral dada pela equação (1.47).

Fazendo o gráfico do logaritmo de ν_c em função da temperatura, teremos uma dependência entre esses dois parâmetros que pode ser descrito pela relação de *Arrhenius* para um sistema termicamente ativado

$$\tau_c = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_a}{k_B T}} \qquad (2.3)$$

onde, o inverso de τ_0 é uma frequência vibracional da ordem da frequência de um fonon óptico (10^{12} a 10^{13} s).

A energia de ativação, E_a, corresponde a barreiras de potencial, que são tipicamente da ordem de 0.1eV até 1eV, sendo que esta é a responsável pelos processos termicamente ativados.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Para a ressonância do ^{1}H, a energia de ativação faz com que uma cadeia polimérica passe de um estado de conformação para outro estado qualquer, produzindo movimentos segmentários. Para a ressonância do ^{7}Li, a energia de ativação corresponde à barreira de energia que um íon precisa para "saltar" de um sítio polimérico para outro, fazendo com que haja condução iônica no eletrólito polimérico.

2.5.4 Medidas de T_1

Para as medidas de T_1, foram utilizadas dois tipos de seqüências de pulsos, para o ^{1}H em toda faixa de temperatura e para o ^{7}Li acima de 280K aproximadamente, foi utilizada a sequência de saturação-recuperação. Para o ^{7}Li abaixo de 280K, utilizamos eco quadrupolar com "trem de pulsos".

A sequência de saturação-recuperação consiste em dar cinco pulsos de $\pi/2$, sendo que o primeiro pulso gira a magnetização no plano transversal e os outros quatro pulsos servem para anular toda a magnetização existente em outras orientações possíveis, criando então uma espécie de saturação. Em seguida, cessam os pulsos temporariamente e o sistema passa a um estado de relaxação durante um tempo τ para que o sistema relaxe de forma a retomar a diferença de populações de spins nucleares entre 2 estados, produzindo uma pequena componente da magnetização no eixo **z**, sendo que após esse tempo é dado um novo pulso de $\pi/2$ para fazer a leitura no 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 obter uma nova e maior componente da

magnetização no eixo **z**, para em seguida efetuar outra leitura com um novo pulso de $\pi/2$ do sinal FID dessa nova componente. A figura 2.8 ilustra essa seqüência de pulsos.

$$[(90^{o}_{HS}) - \tau - 90^{o} - T_{a}]_{n}$$

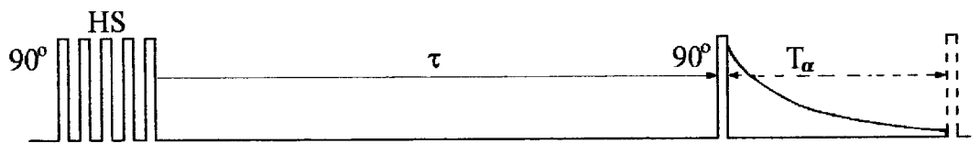

Figura 2.8 – Sequências de pulso do método saturação-recuperação

O processo todo é repetido até que o tempo τ tenha um certo valor que permita que o vetor magnetização relaxe completamente em direção ao eixo **z**, obtendo assim sinais FID com amplitude máxima constante. Fazendo um gráfico de τ em função das amplitudes dos sinais FID, observamos um comportamento exponencial do seguinte tipo

$$M_z(\tau) = M_0\left[1 - e^{\frac{-\tau}{T_1}}\right] \qquad (2.4)$$

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 é o tempo característico da amostra para a relaxação longitudinal.

A sequência de eco quadrupolar com trem de pulsos consiste em repetir a execução da sequência de pulsos por algumas vezes sem que haja aquisição de dados, pois é necessário que se crie uma situação estacionária. Para se medir T_1, é implantado na sequência uma tabela de tempo entre um pulso e outro, semelhante a tabela para a sequência de saturação-recuperação, porém, este tempo de espera está posicionado no inicio da sequência, como mostra a figura 2.9.

$$[\tau - 90^o - \tau_e - 90^o - \tau_e - T_a]_n$$

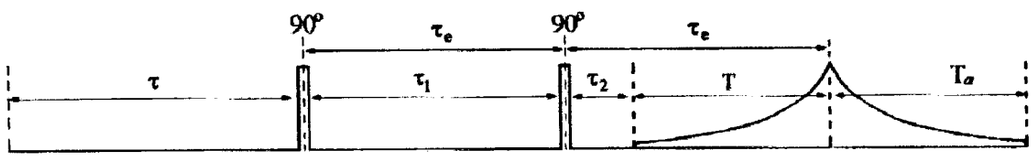

Figura 2.9 – Sequência "eco quadrupolar"

Nesta sequência não é necessário o tempo de espera, uma vez que o estado estacionário criado para cada tempo τ na magnetização elimina a necessidade de se esperar que ela retorne ao equilíbrio, e para a obtenção de T_1 usamos novamente a relação expressa em (2.4).

A utilização da sequência de eco quadrupolar com trem de pulsos torna-se apropriada quando o decaimento FID de um simples pulso $\pi/2$ é muito rápido e devido a

limitações do equipamento sua aquisição é impossibilitada, e também ela é útil quando os tempos de relaxação spin-rede são relativamente longos (T_1 maior que cinco segundos).

2.5.5 Estudo por T_1

Um estudo padrão para RMN é o comportamento de T_1 em função da variação da temperatura. O gráfico da taxa de relaxação, $1/T_1$, em função do inverso da temperatura, 1000/T, nos dá uma estimativa do valor da energia de ativação dos complexos poliméricos desse trabalho, pois para estes materiais é possível utilizar o modelo BPP[8]. Para a taxa de relaxação, temos a seguinte expressão:

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{\tau_c}{1 + w_0^2 \tau_c^2} \qquad (2.5)$$

onde τ_c é o tempo de correlação descrito por:

$$\tau_c = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_a}{k_B T}} \qquad (2.6)$$

Na condição de máximo de $1/T_1$, $w_0 \tau_c \cong 1$, pode-se determinar o valor de τ_0.

Para um processo termicamente ativado, é possível caracterizar através dos parâmetros de energia de ativação (E_a) e do pré-fator do tempo de correlação (τ_0), a dinâmica dos sistemas poliméricos em estudo.

3. Resultados e Discussão

Neste trabalho foram realizadas medidas da forma de linha e do tempo de relaxação spin-rede T_1 em função da temperatura dos núcleos ^1H e ^7Li nos eletrólitos poliméricos amilopectina/glicerol/$LiClO_4$.

Os resultados das medidas de forma de linha nos dão informações sobre as interações que atuam nos núcleos. A evolução da forma de linha com a temperatura nos dá informações sobre a dinâmica dos eletrólitos poliméricos, ou seja, os movimentos das cadeias poliméricas através dos resultados do estudo do ^1H, os movimentos do cátion Li^+ através dos estudos do ^7Li.

As medidas do tempo de relaxação em função da temperatura nos dão informações sobre os mecanismos de relaxação nuclear do ^1H e do ^7Li assim como parâmetros dinâmicos.

3.1 RMN do ^{7}Li

As medidas de RMN do ^{7}Li foram feitas a uma freqüência de 155.4MHz, e através delas estudamos a forma e a variação da largura de linha ($\Delta\nu$) e do tempo de relaxação spin-rede (T_1) com a temperatura.

3.2. Estudo da forma de linha de ressonância do ^{7}Li.

Como já descrito anteriormente, os núcleos com número quântico de spin 3/2, possuem um momento de quadrupolo elétrico, o qual interage com os gradientes de campo elétrico gerado pela distribuição de cargas no sítio do núcleo. Esta interação quadrupolar depende do inverso do cubo da distância entre núcleos vizinhos, portanto, é considerado como uma interação forte.

Como a amostra em estudo tem em sua composição perclorato de lítio ($LiClO_4$), é esperado que o espectro de RMN do ^{7}Li mostre um comportamento tipicamente quadrupolar de primeira ordem, ou seja, que apresente uma linha central devido à transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$, e dois satélites devido as transições $3/2 \leftrightarrow 1/2$ e $-1/2 \leftrightarrow -3/2$. O eletrólito polimérico em estudo, por ser constituído de amilopectina, glicerol e perclorato de lítio, é considerado um sistema heterogêneo e desordenado, por isso, é esperado que haja uma distribuição de gradientes de campo elétrico, o que resulta em uma forma de linha larga para as transições dos satélites. A superposição de uma linha estreita e uma linha larga é típica de sistemas desordenados.

Para o estudo da forma de linha do espectro de ressonância do ^{7}Li, foram feitas medidas no eletrólito sólido polimérico preparado com amilopectina/glicerol/$LiClO_4$, de concentração 6[O]/[Li]. A temperatura na qual fizemos a medida foi aproximadamente 180K, pois nessa temperatura, todo o sistema se encontra sob o regime de rede rígida, e portanto não há movimentos, como veremos mais adiante.

O estudo mostra que os espectros são constituídos de uma linha central estreita ($\Delta H \approx 8KHz$) bastante intensa, proveniente das interações dipolares (transição ½ ↔ ½), e mostra também uma linha larga não tão intensa ($\Delta H \approx 40KHz$), proveniente das distribuições das transições dos satélites quadrupolares, $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$, como explicado anteriormente e como mostra a figura 3.1.

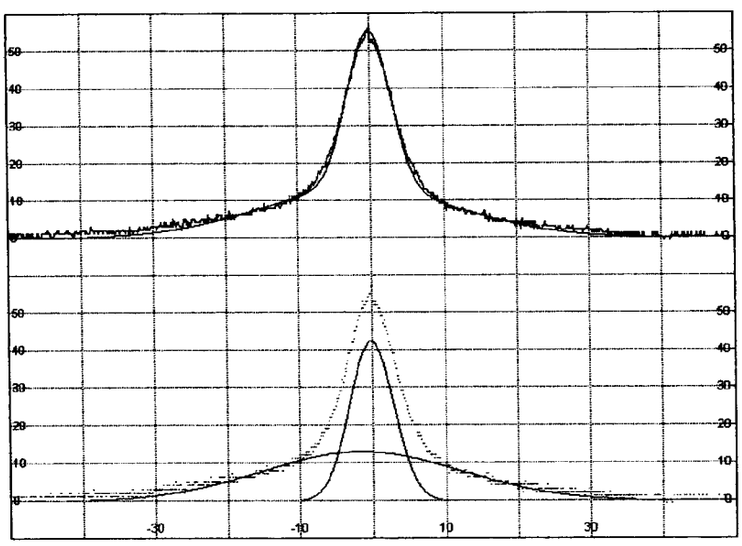

Figura 3.1 – Espectro de RMN do ^{7}Li a 180K do eletrólito polimérico amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 6[O]/[Li].

É possível observar na figura 3.1 uma superposição entre as linhas largas e estreitas. A linha central estreita foi ajustada por uma função gaussiana, e que está de acordo com as previsões teóricas para uma interação dipolar sob o regime de rede rígida, ou seja, quando não há movimentos iônicos. A linha larga também foi ajustada por uma função gaussiana. A largura a meia altura dessa linha larga (~40KHz) é uma medida da constante de acoplamento quadrupolar neste sistema. Verificamos que este valor é da mesma ordem que os observados nos eletrolitos sólidos poliméricos hidroxietilcelulose HEC (40 a 43 KHz)[2, 23, 24]. Os valores das constantes quadrupolares observadas nos eletrólitos poliméricos com base de PEO e PPG, que são da ordem de 30 a 50 KHz[1, 25], são relativamente pequenas se comparadas com as observadas em outros condutores iônicos sólidos como $Li[B_{10}S_{18}]$ (140 KHz)[16] e Li_3N (284 e 580 KHz)[17].

O alargamento quadrupolar de segunda ordem na linha central do ^7Li (I = 3/2) pode ser estimado pela expressão:

$$A = (\nu_q/w_0)\,(I\,(I+1) - 3/4) \qquad (3.1)$$

Se $\nu_q \approx 30$KHz, então $A \approx 17$Hz. Ou seja, o alargamento quadrupolar de segunda ordem na linha central é desprezível[28].

Uma estimativa do segundo momento (M_2) do lítio pode ser obtida a partir do ajuste da linha central com uma função gaussiana a relativamente baixas temperaturas (180K) usando a largura a meia altura, que neste caso vale ΔH = 7.8KHz (4.7 Gauss). O segundo momento pode então ser calculado usando a expressão[27]

$$M_2 = 0.72\left(\frac{\Delta H}{2}\right)^2 \qquad (3.2)$$

obtemos o valor de 4 G^2 para o segundo momento do ^7Li.

No eletrólito polimérico em estudo, há vários tipos de interações dipolares para o lítio: Li-Li, Li-H, Li-Cl, Li-O, Li-C. As contribuições mais significativas são Li-Li e Li-H, sendo que as outras três interações são muito pequenas em relação a essas duas devido à baixa abundância e aos baixos valores dos fatores giromagnéticos dos isótopos ^{13}C, ^{35}Cl e ^{17}O. A interação dipolar Li-H indica a interação do ^7Li com os prótons das cadeias poliméricas e do plasticizante.

O desacoplamento (*decoupling*) utiliza um sistema de dupla ressonância, onde em um canal temos o ^7Li sendo irradiado na freqüência de Larmor de 155.4MHz e no outro canal temos o ^1H sendo irradiado a 400MHz. O desacoplamento elimina os acoplamentos heteronucleares, no nosso caso, elimina os acoplamentos do próton no ^7Li. O momento de dipolo magnético do ^1H, μ_H, tem dois estados possíveis, "up" e "down" e causa uma interação no momento de dipolo magnético do ^7Li, μ_{Li}. Se aplicarmos um campo intenso de RF em μ_H fazendo com que mudem rapidamente as suas orientações "up" e "down", o produto escalar entre μ_H e o campo magnético será zero (ver equação 1.2), ou seja, o momento de dipolo nuclear do ^7Li, μ_{Li}, não sentirá os efeitos devido ao núcleo ^1H. Com este procedimento, observamos no desacoplamento um efeito parecido com o de estreitamento da linha de ressonância, ou seja, teremos na situação de desacoplamento

uma largura de linha que é menor que a largura de linha quando temos os acoplamentos heteronucleares [12, 39].

A partir disso, podemos concluir que as interações dipolo-dipolo Li-Li e Li-H são responsáveis pela largura da linha central estreita do ^{7}Li, cujo valor é $\Delta\nu \approx 7.85$ KHz. As medidas de desacoplamento (decoupling) nuclear nas amostras indicam que a largura da linha central estreita do ^{7}Li desacoplada do ^{1}H é $\Delta\nu \approx 2.44$KHz, ou seja, a interação Li-H é a mais intensa, sendo a responsável por 70% da largura de linha total. A interação Li-Li é responsável por 30% da largura total da linha, como mostra a figura 3.2.

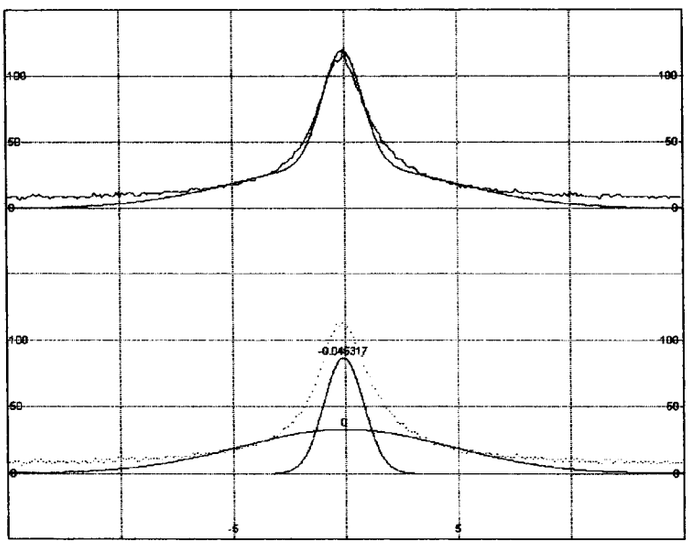

Figura 3.2 - Espectro de RMN do ^{7}Li a 180K com desacoplamento do ^{1}H.

A tabela 3.1 a seguir mostra os valores das interações Li-Li e Li-H obtidos pelas medidas de desacoplamento para outros eletrólitos poliméricos[23, 24, 27].

Tabela 3.1-Dados comparativos entre diferentes amostras para as interações Li-Li e Li-H

Amostra	Interação Li-Li	Interação Li-H
Amilopectina/glicerol/$LiClO_4$	30%	70%
PEO_8LiClO_4	10%	90%
PPO_6LiClO_4	15%	85%
HEC/DPEO/QP300H	20%	80%

Analisando os dados da tabela acima, podemos concluir que na amostra de amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ há uma menor interação Li-H em relação aos outros eletrólitos poliméricos. A maior interação Li-Li observada em nossa amostra pode ser devido a uma maior concentração de lítios (o que não é o caso porque a amostra tem a mesma concentração de lítios que as dos outros sistemas) ou uma menor distância Li-Li.

3.3 Evolução da forma de linha com a temperatura para o ^{7}Li.

Para estudar a dinâmica iônica do eletrólito polimérico foi realizado um estudo da evolução dos espectros do ^{7}Li na amostra com base em amilopectina em função da temperatura. A figura 3.3, a seguir, ilustra o comportamento observado.

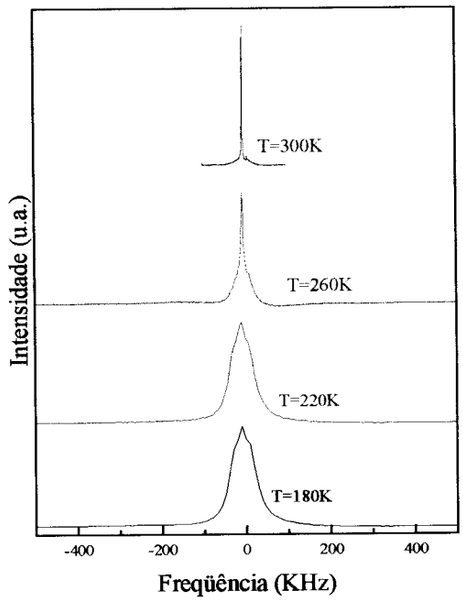

Figura 3.3 – Evolução dos espectros de RMN do ^{7}Li com a temperatura do eletrólito amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 8[O]/[Li].

Podemos perceber que há um estreitamento da linha central, que está ligada a transição 1/2↔1/2. Como há interações quadrupolares, a linha larga observada devido as distribuições das transições dos satélites quadrupolares, ±3/2↔±1/2 também se estreita com o aumento da temperatura. O estreitamento da linha de ressonância é provocado pelos movimentos do íon lítio, processo conhecido como "*motional narrowing*". Ele se inicia quando a taxa das flutuações (medido por τ^{-1}, onde τ é o tempo de correlação dos movimentos) de ambos campos dipolares locais ou de gradiente de campo elétrico são da mesma ordem da largura de linha na rede rígida (ΔH_{RL}), ou seja, quando $\tau^{-1} \approx \Delta H_{RL}$.

As figuras 3.4 e 3.5 mostram o estreitamento da largura total a meia altura da linha central dos espectros de ressonância nas amostras de amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ com [O]/[Li] = 6 e 8.

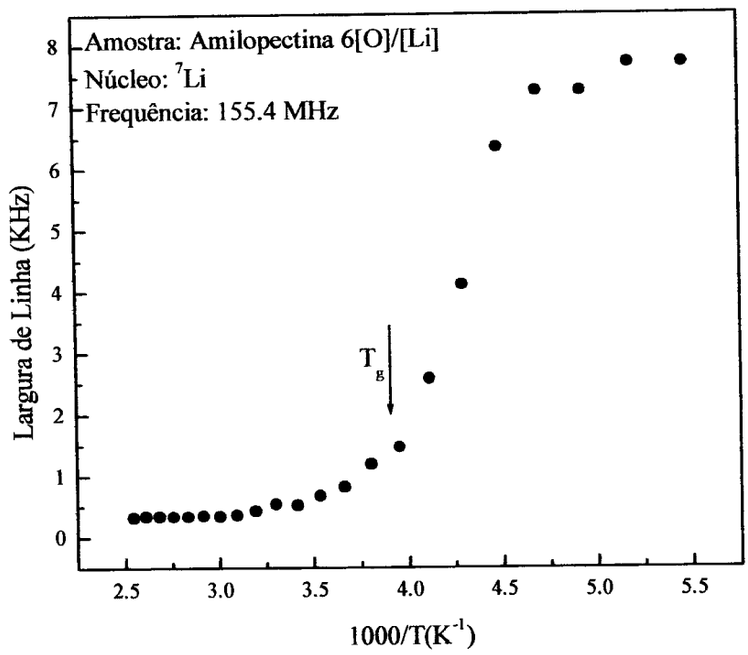

Figura 3.4 – Estreitamento da linha central do ^7Li no eletrólito sólido polimérico amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 6[O]/[Li]. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por DSC.

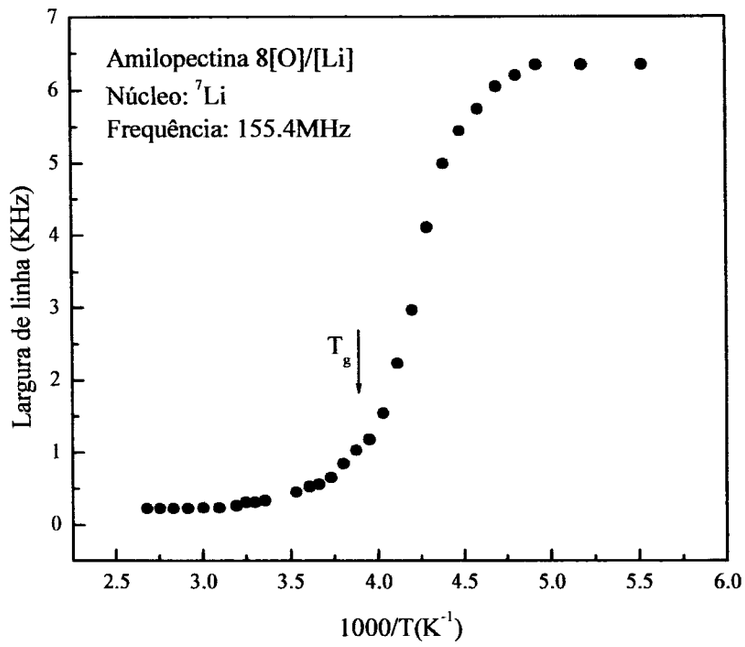

Figura 3.5 - Estreitamento da linha central do ^7Li no eletrólito sólido polimérico amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 8[O]/[Li]. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por DSC.

Verificamos nessa figura que a temperatura onde ocorre o estreitamento de linha coincide com a temperatura de transição vítrea (T_g). A semelhança do comportamento da largura de linha das duas amostras parece indicar um mecanismo de difusão em comum. A energia de ativação pode ser estimada utilizando a expressão (2.1). As figuras 3.6 e 3.7 mostram um gráfico do inverso do tempo de correlação em função do inverso da temperatura, e supondo que o tempo de correlação segue uma lei de Arrhenius, podemos estimar a energia de ativação através do coeficiente angular.

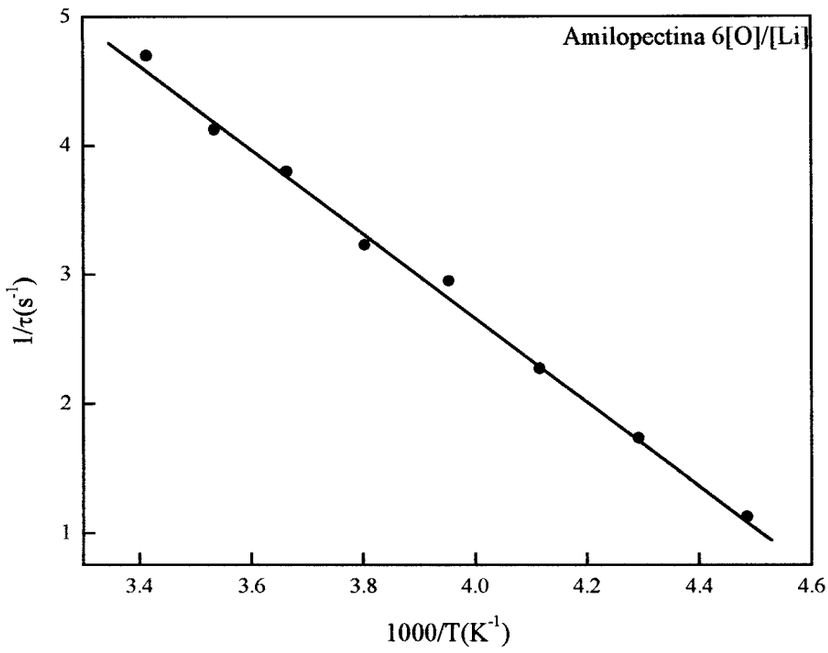

Figura 3.6 – Gráfico do inverso do tempo de correlação em função do inverso da temperatura para a amostra amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 6[O]/[Li].

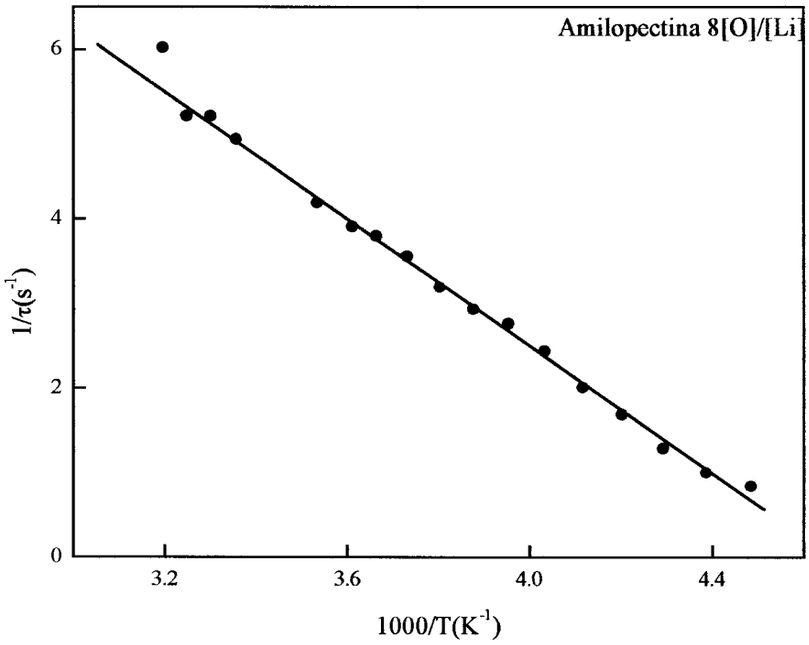

Figura 3.7 – Gráfico do inverso do tempo de correlação em função do inverso da temperatura para a amostra amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 8[O]/[Li].

A energia de ativação obtida da inclinação da curva das figuras 4.6 e 4.7 com O:Li=6 calculada entre 203 e 290K é de 0.27 ± 0.04eV, e para a amostra com O:Li=8 calculada entre 222 e 290K é de 0.32 ± 0.04. É importante salientar que as energias de ativação obtidas indiretamente através de medidas de largura de linha têm valor numérico maior que as obtidas através dos dados de relaxação, pois a energia de ativação necessária para o processo de transição vítrea é maior que a energia necessário para o processo de saltos do Li^+ acima da T_g[40].

Publicações recentes de estudos de RMN do ^{7}Li para eletrólitos poliméricos com plasticizantes e sal de lítio mostram estreitamentos da linha do lítio em uma mesma região de temperatura semelhante à observada em nossas amostras. Croce e col. observaram o estreitamento da linha do lítio na região entre 200 a 220K em amostras formadas por poly(acrylonitrile) (PAN), ethylene carbonate(EC), propylene carbonate (PC) e um sal de lítio ($LICIO_4$) e ($LiAsF_6$)[18]. Stallworth e col. observaram o estreitamento da linha do lítio a aproximadamente na mesma região de temperatura em filmes preparadas com EC:PC:$LiPF_6$[19, 20].

3.4 Evolução da forma de linha com a temperatura para o ^{1}H.

Os espectros de ressonância magnética do ^{1}H medidos na freqüencia de 36 MHz foram obtidos das amostras de amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ com [O]/[Li] = 6 e 8.

Para entender a dinâmica das cadeias poliméricas, fizemos um estudo da evolução dos espectros do ^{1}H na amostra com base em amilopectina em função da temperatura. A figura 3.8, a seguir, ilustra o comportamento observado.

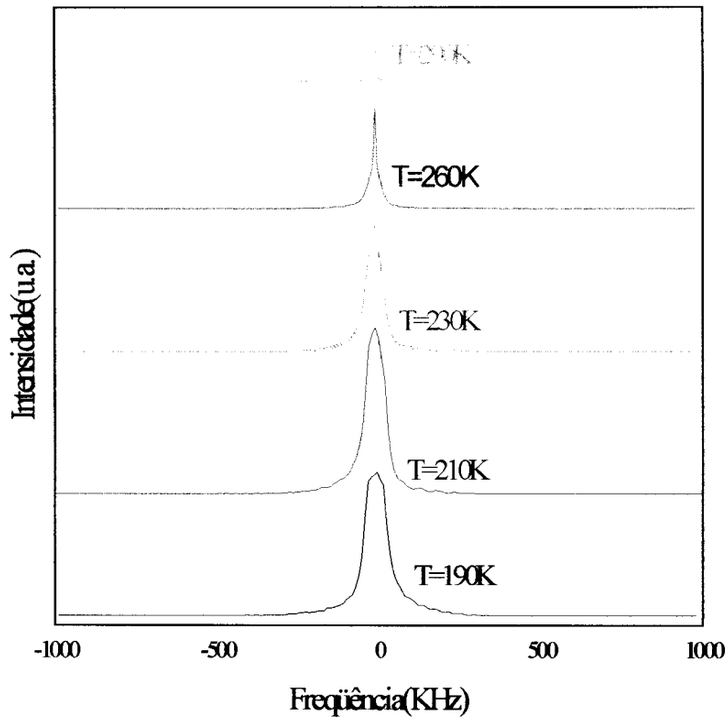

Figura 3.8 - Estreitamento da linha de ressonância em função da temperatura para o núcleo ^{1}H

A figura evidencia o estreitamento dos espectros com o aumento da temperatura, fenômeno este conhecido por *Motional Narrowing*, que tem a sua origem nos movimentos moleculares das macromoléculas poliméricas. Em baixas temperaturas (T<180K), temos uma forte interação H-H, pois não há movimentos das cadeias

poliméricas. Com o aumento da temperatura, as cadeias poliméricas começam a adquirir mobilidade, nesse caso, observa-se uma média da interação H-H, o que produz estreitamento da linha de ressonância. Através da evolução das formas de linha é possível obter importantes informações a respeito da dinâmica das cadeias poliméricas, porém não é possível fazer distinção entre as dinâmicas do plasticizante e da amilopectina, pois as ressonâncias do ^{1}H de ambos podem estar superpostas.

Para a análise da evolução dos espectros de ressonância do ^{1}H com a temperatura foram utilizados os dados obtidos do ajuste por uma função gaussiana da linha central, e esta escolha se deve ao fato da linha central refletir o que acontece nas regiões amorfas dos eletrólitos poliméricos. Quanto maior a mobilidade das cadeias poliméricas, maior será a facilidade com que elas poderão mudar seu estado conformacional para maximizar a interação com os íons do sal dissociado na matriz polimérica e no plasticizante. Os resultados do estudo da largura de linha em função da temperatura são mostrados nas figuras 3.9 e 3.10.

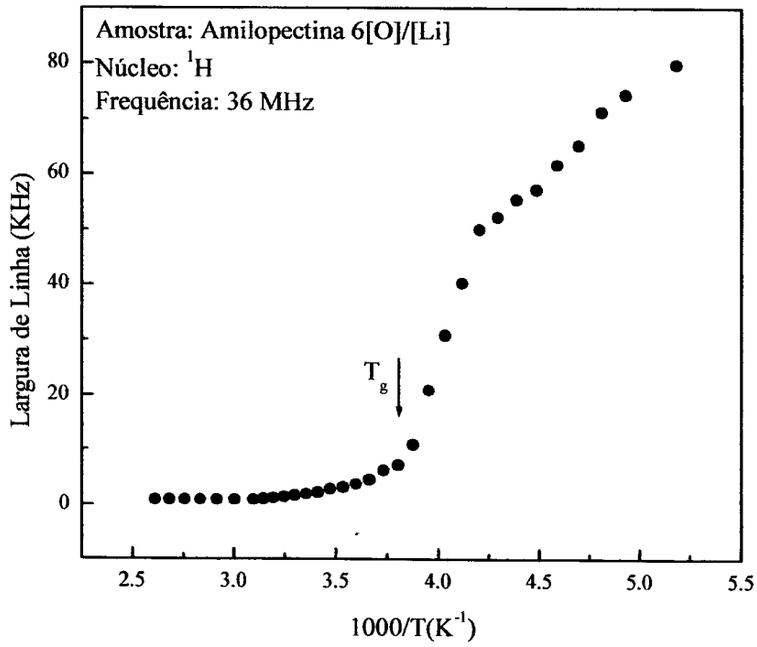

Figura 3.9 - Estreitamento da linha central para o ^{1}H no eletrólito sólido polimérico amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 6[O]/[Li]. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por DSC.

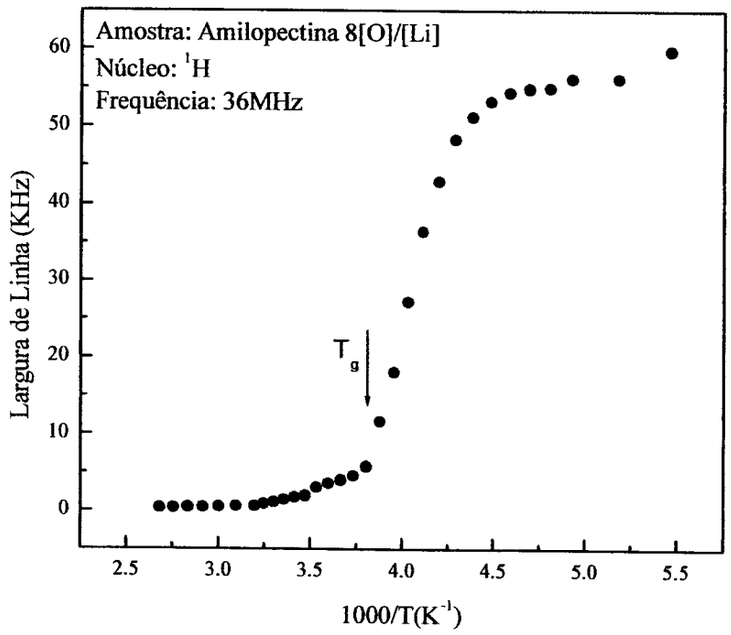

Figura 3.10 – Estreitamento da linha central para o ^1H no eletrólito sólido polimérico amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 8[O]/[Li]. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por DSC.

É importante salientar que o estreitamento da linha de ressonância ocorre na região da transição vítrea do complexo polimérico. A temperatura de transição vítrea T_g=261K para a amostra amilopectina 6[O]/[Li] e 259K para a amostra amilopectina 8[O]/[Li] foram determinadas por DSC. Observamos que o estreitamento de linha do ^1H no eletrólito polimérico com base de hidroxietilcelulose, HEC/DPEO/$LiClO_4$, (T_g = 253K) está na mesma região de temperatura, entre 230 e 270K. O fato que a redução da largura de linha do ^1H ocorre perto de T_g é uma clara evidência que a transição está realmente associada com a dinâmica das cadeias poliméricas que ocorre próxima a T_g.

3.5 Taxa de relaxação spin-rede do ^1H.

Pelo fato da maioria dos eletrólitos poliméricos possuírem heterogeneidade de fases, pode-se esperar que as medidas do tempo de relaxação spin-rede mostrem essa natureza multifásica. No caso de co-existência de fases amorfas e cristalinas no eletrólito polimérico, o tempo de relaxação spin-rede (T_1) deveria ter uma recuperação da magnetização de equilíbrio na forma de bi-exponenciais. Entretanto, nas amostras de amilopectina, todos os dados da recuperação da magnetização do ^1H foram ajustadas por uma simples exponencial, o que evidencia a predominância de uma única fase. Com o estudo de difração de raios-x é possível observar que a amostra 6[O]/[Li] tem alguns picos de cristalinidade, mas a predominância é da fase amorfa. Já na amostra de 8[O]/[Li], o estudo por raios-x nos mostra que não há picos de cristalinidade na amostra, sendo esta predominantemente amorfa. O sinal observado por RMN representa então os prótons na fase amorfa do material.

As figuras 3.11 e 3.12 mostram os resultados do estudo da taxa de relaxação spin-rede do ^1H no eletrólito polimérico amilopectina 6[O]/[Li] e 8[O]/[Li] em função da temperatura. As medidas foram realizadas na freqüência de 36MHz.

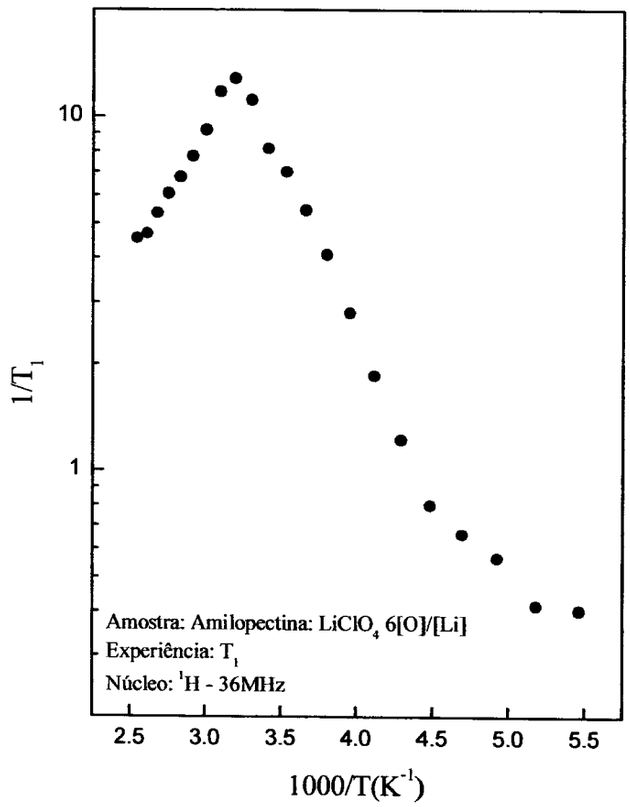

Figura 3.11 – Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura para a amostra amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 6[O]/[Li].

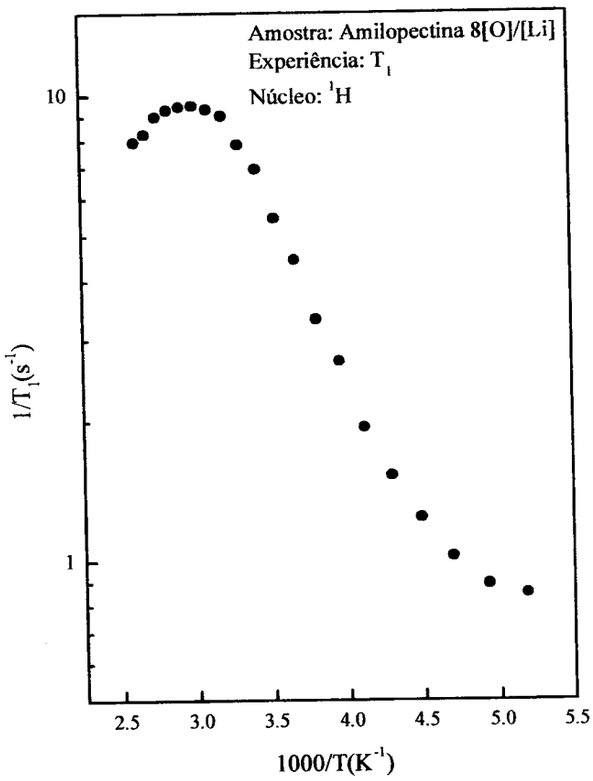

Figura 3.12 – Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura para a amostra amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 8[O]/[Li].

A relaxação do ^1H ocorre devido as flutuações aleatórias da interação dipolar ^1H-^1H causadas pelos movimentos segmentários das cadeias poliméricas.

Observa-se a presença de um máximo na taxa de relaxação spin-rede na temperatura de 315K para a amostra amilopectina 6[O]/[Li] e um máximo na taxa de relaxação spin-rede na temperatura de 330K para a amostra amilopectina 8[O]/[Li]. Este máximo na taxa de relaxação está associado a existência de movimentos protônicos na

cadeia polimérica e no plasticizante. A dinâmica da taxa de relaxação é bastante grande, pois no intervalo de temperatura de 180 a 310K, $1/T_1$ varia perto de duas ordens de grandeza ($0.4s^{-1}$ a $12s^{-1}$) para a amostra amilopectina 6[O]/[Li], e $1/T_1$ varia de uma ordem de grandeza ($0.8s^{-1}$ a $9.4s^{-1}$) para a amostra amilopectina 8[O]/[Li]. O máximo da taxa de relaxação é ligeiramente assimétrico, o que parece ser uma característica de sistemas desordenados e pode indicar a existência de uma distribuição da energia de ativação ou do tempo de correlação. No gráfico Arrhenius da figura 3.11 e 3.12, podemos extrair a energia de ativação (E_a) da inclinação da curva de relaxação, tanto para temperaturas menores quanto maiores que a do máximo da taxa de relaxação.

A tabela 3.2 mostra os parâmetros dinâmicos obtidos dos dados de relaxação do próton nas duas amostras de amilopectina.

Tabela 3.2 - Parâmetros dinâmicos para as amostras de amilopectina.

^1H	$T_g(K)$	$T_{max}(K)$	$E_{al}(eV)$	$E_{ah}(eV)$	$\tau_0(s^{-1})$
Amilopectina 6[O]/[Li]	261	315	0.19	0.15	2×10^{-12}
amilopectina 8[O]/[Li]	259	330	0.14	-	2×10^{-11}

Na tabela acima, E_{al} é a energia de ativação extraída para $T< T_{max}$, E_{ah} é a energia de ativação extraída para $T> T_{max}$ e τ_0 é o pré-fator da lei de Arrhenius.

Na tabela acima existe duas energias de ativação (E_{al} e E_{ah}) diferentes. Isto significa que temos duas barreiras de potencial diferentes a serem vencidas para que ocorra o fenômeno da condutividade.

Podemos observar que o tempo de correlação τ, calculado da lei de Arrhenius, $\tau=\tau_0 e^{E/kT}$ a temperatura ambiente, é ligeiramente maior na amostra amilopectina 6[O]/[Li] ($3.6x10^{-9}$s) do que na amostra amilopectina 8[O]/[Li] ($5x10^{-9}$s), o qual é coerente com o fato de que o máximo da taxa de relaxação da primeira amostra é observado em mais baixa temperatura (315K) do que na segunda amostra (330K). Isto indica que a mobilidade dos prótons na amostra amilopectina 6[O]/[Li] é ligeiramente maior que na amostra amilopectina 8[O]/[Li]. É importante salientar que estas mobilidades (medidas por $1/\tau$) são comparáveis as observadas nos eletrólitos poliméricos com base em hidroxietilcelulose ($\tau=4x10^{-9}$s a 300K)[2, 23, 24] e maiores que a apresentada pelo eletrólito polimérico PEO:$LiClO_4$ ($\tau=2x10^{-8}$s a 300K)[24], usado como referência na literatura.

3.6 Taxa de relaxação spin-rede para o ^{7}Li.

As figuras 3.13 e 3.14 mostram a taxa de relaxação em função da temperatura para os eletrólitos poliméricos amilopectina 6[O]/[Li] e amilopectina 8[O]/[Li].

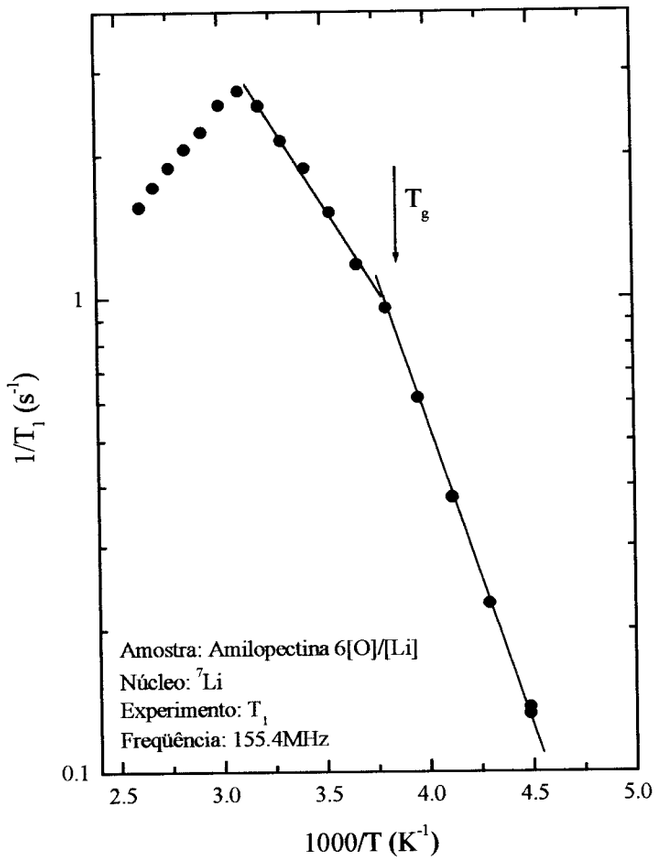

Figura 3.13 - Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ^{7}Li em função da temperatura para a amostra amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 6[O]/[Li].

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

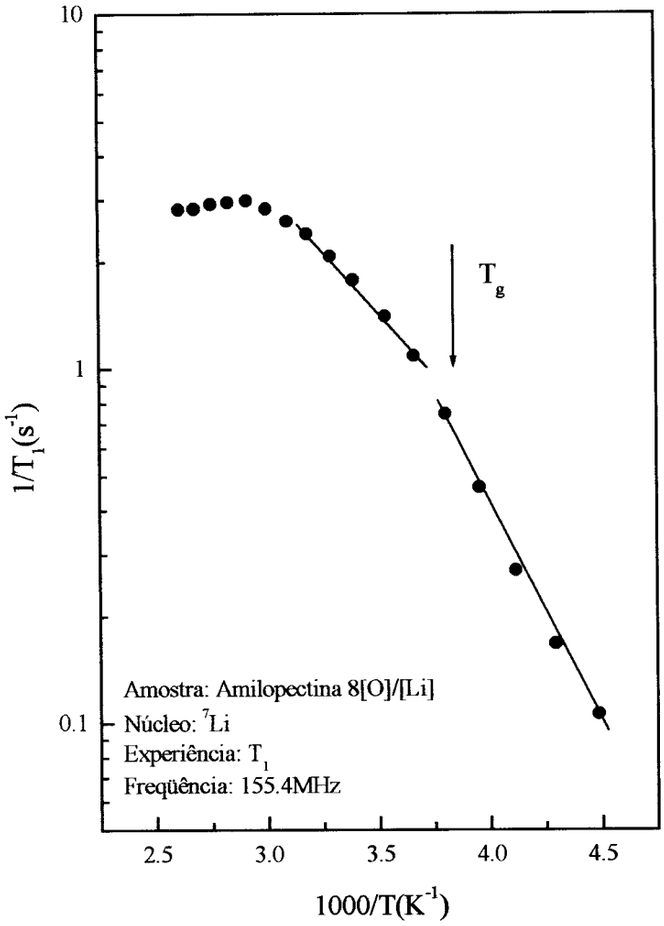

Figura 3.14 - Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura para a amostra amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 8[O]/[Li].

Nestes dois gráficos, observa-se a presença de um máximo na taxa de relaxação spin-rede para o ^7Li na temperatura de 323K para a amostra amilopectina 6[O]/[Li] e em 345K para a amostra amilopectina 8[O]/[Li], com o máximo da taxa de relaxação da amostra de 6[O]/[Li] bem definido. A dinâmica da taxa de relaxação ($1/T_1$) para a amostra amilopectina 6[O]/[Li] varia de $0.1s^{-1}$ a $2.7s^{-1}$ no intervalo de temperatura de 220

a 320K. Para a amostra amilopectina 8[O]/[Li] varia de uma ordem de grandeza ($0.1s^{-1}$ a $3s^{-1}$) no mesmo intervalo de temperatura. O máximo da taxa de relaxação é ligeiramente assimétrico na amostra de 8[O]/[Li], o que pode indicar a presença de uma distribuição de tempo de correlação para o movimento do lítio. Lamentavelmente há poucos dados na região de alta temperatura (acima do máximo de relaxação) a qual está limitada pela estabilidade do eletrólito polimérico.

Observamos em ambas as figuras uma mudança na inclinação da curva de relaxação na temperatura da transição vítrea do material. Isto é uma clara evidência de que o processo dinâmico que causa a relaxação do cátion (Li^+) neste material está acoplado à transição vítrea, o qual é um parâmetro inerente a matriz polimérica.

A mudança na posição da taxa máxima de relaxação ($1/T_{1max}$) nas amostras de amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ (T_{max} = 323K para O:Li = 6 e T_{max} = 345K para O:Li = 8) em relação aos eletrólitos poliméricos HEC/DPEO:$LiClO_4$ ($T_{max} \geq 370K$)[23, 24] indica que há um aumento na mobilidade do lítio quando é adicionado o plasticizante glicerol. Os pesquisadores[5] do grupo da Universidade de Monash, Austrália, também observaram um deslocamento do máximo de relaxação do lítio em direção a baixas temperaturas ao adicionar plasticizante DMF (*dimethyl formamide*) e atribuíram este comportamento a uma diminuição da interação do lítio com o polímero. Esta interpretação está de acordo com os resultados de desacoplamento do ^7Li em nossas amostras de amilopectina/glicerol/$LiClO_4$, onde observamos que a interação Li-H corresponde a 70% da largura de linha total comparado com 90% observado nos eletrólitos poliméricos com base em PEO e sem plasticizante (Tabela 3.1).

Como já mencionado anteriormente, a relaxação nuclear do ^7Li (spin I = 3/2) é governada basicamente por dois mecanismos:

- relaxação quadrupolar $(1/T_1)_q$ devido às interações entre o momento quadrupolar nuclear e as flutuações dos gradientes de campo elétrico no sítio do núcleo
- relaxação dipolar $(1/T_1)_d$ produzida por flutuações aleatórias das interações dipolares homonucleares (Li-Li) e heteronucleares (Li-X) do lítio, ou seja, temos

$$(1/T_1) = (1/T_1)_d + (1/T_1)_q \qquad (3.3)$$

A contribuição dipolar da relaxação spin-rede na temperatura do máximo da taxa de relaxação $(1/T_1)_d$ pode ser estimada usando o valor do segundo momento do lítio, $M_2(^7Li) = 4\ G^2$. Pela expressão

$$(1/T_1) = C_1\ [J(\omega_I) + J(2\omega_I)] + C_2\ [J(\omega_I - \omega_s) + 3\ J(\omega_I) + 6\ J(\omega_I + \omega_s)] \qquad (3.4)$$

o máximo do valor de relaxação é $(1/T_1)_d \approx C\gamma^2 M_2(^7Li)/\omega_0$, onde ω_0 é a freqüência de Larmor do ^7Li e *C* é uma constante da ordem da unidade. O resultado, $(1/T_1)_d \approx 0.4\ s^{-1}$ é comparado agora com o valor medido, $(1/T_1) \approx 2.7\ s^{-1}$. De acordo com a equação (3.3), a contribuição quadrupolar é: $(1/T_1)_q = (1/T_1) - (1/T_1)_d \approx 2.7 - 0.4 = 2.3\ s^{-1}$. Assim, as

flutuações da interação quadrupolar devido ao movimento do lítio são as responsáveis pela relaxação spin-rede do núcleo ^7Li.

O valor de $(1/T_1)_q$ no máximo da taxa de relaxação depende somente da intensidade da interação quadrupolar. Para um núcleo que tem I = 3/2:

$$C_q = \{3\pi^2(2I + 3)/10I^2(2I + 1)\}\nu_q^2 = (2\pi^2/5)\nu_q^2 \qquad (3.5)$$

A partir da taxa de relaxação quadrupolar no máximo $(1/T_1)_q \approx 2.3\ s^{-1}$ estimamos a constante de acoplamento quadrupolar, $\nu_q \approx 17$ KHz. Podemos notar que este valor é da mesma ordem que a largura a meia altura da linha larga no espectro do ^7Li na figura (3.1) (~32KHz). A figura (3.15) mostra um ajuste teórico da expressão (3.4) com a densidade espectral *J(w)* do modelo BPP da taxa de relaxação em função da temperatura para a amostra O:Li = 6, na região de temperatura de 273K a 383K, ou seja, acima da mudança de inclinação observada em T_g.

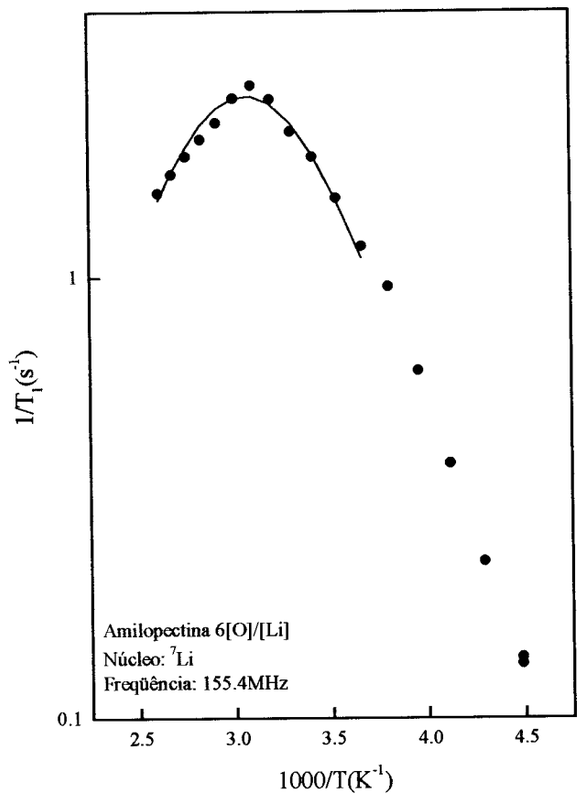

Figura 3.15 – Ajuste pela expressão (3.4) da taxa de relaxação em função da temperatura para $T > T_g$, onde os pontos representam os dados experimentais e a linha representa o ajuste teórico, cujos parâmetros são: $E_a = 0.15eV$, $\tau_0 = 4.7x10^{-12}$ e $C = 10^9$.

Na figura (3.15), observamos que o ajuste da expressão (3.4) consegue reproduzir razoavelmente bem o comportamento da taxa de relaxação spin-rede do ^{7}Li para temperaturas maiores que 273K. Observamos também que a curva de relaxação é ligeiramente assimétrica em torno do máximo de T_1^{-1}, o que é de se esperar em sistemas desordenados.

As energias de ativação obtidas das figuras 3.12 e 3.13, assim como o valor do pré-fator da lei de Arrhenius, τ_0, são mostrados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Parâmetros dinâmicos do ^7Li para as amostras de amilopectina

Amostra	T_g(K)	T_{max}(K)	E_a^l(eV)	E_a^l($T<T_g$)	E_a^h(eV)	τ_0(s^{-1})
Amilopectina 6[O]/[Li]	261	323	0.15	0.24	0.1	$4.7x10^{-12}$
Amilopectina 8[O]/[Li]	259	345	0.16	0.26	-	$4.7x10^{-12}$

Na tabela acima, E_a^l da coluna 3 é a energia de ativação extraída entre $T_g<T<T_{max}$, E_a^l da coluna 4 é a energia de ativação extraída para $T<T_g$, E_a^h é a energia de ativação extraída para $T> T_{max}$ e τ_0 é o pré-fator da lei de Arrhenius.

Podemos observar que as energias de ativação para o movimento do lítio na região $T<T_g$ (E_a = 0.24 eV para O:Li = 6 e E_a = 0.26 eV para O:Li = 8) são maiores que as obtidas para $T > T_g$ na região de temperatura abaixo do máximo de relaxação (E_a = 0.15 – 0.16 eV). Por outro lado, verificamos que, para $T<T_g$, a energia de ativação da amostra O:Li = 8 é maior que a O:Li = 6, da mesma forma como foi observado nas análises de estreitamento de linha (processo de *motional narrowing*).

Para comparar a mobilidade do íon lítio no eletrólito polimérico amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ com aqueles encontrados em outros eletrólitos poliméricos,

com e sem plasticizantes, analisamos os tempos de correlação τ para o movimento do lítio, calculados pela lei de Arrhenius, utilizando os parâmetros da tabela 3.3. A figura (3.16) mostra o comportamento de τ em função do inverso da temperatura.

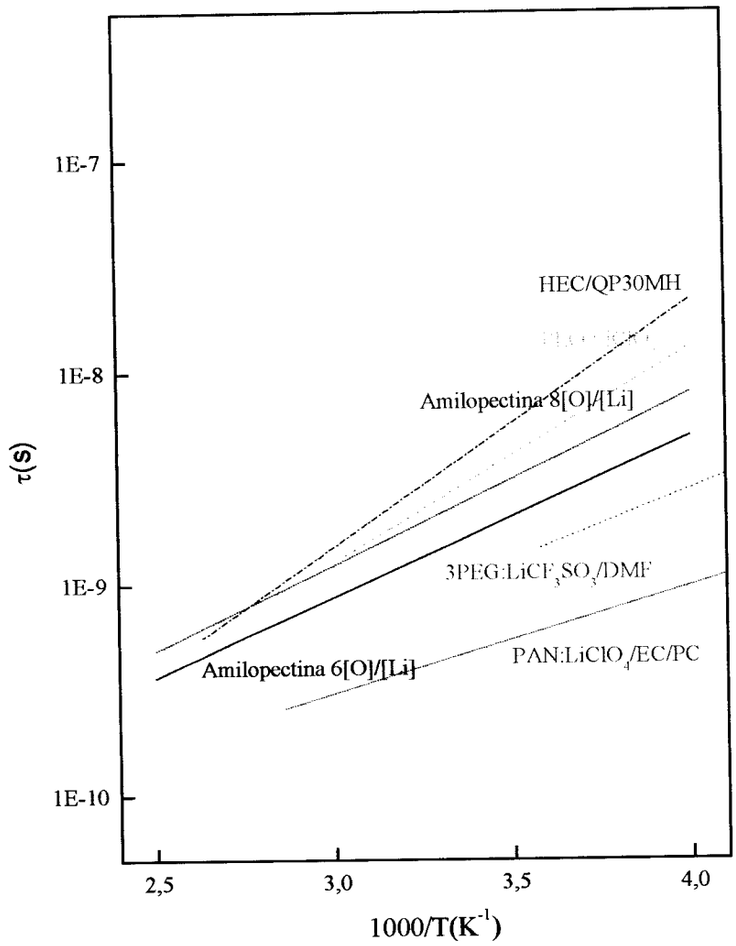

Figura 3.16 – Gráfico do tempo de correlação em função do inverso da temperaturas para vários eletrólitos poliméricos: HEC/DPEO/QP30MH[23, 24], PEO:$LiClO_4$[27], 3PEG:$LiCF_3SO_3$/DMF[5], PAN:$LiClO_4$/EC/PC[18], Amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 6[O]/[Li] e Amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ 8[O]/[Li].

Podemos ver, na figura(3.16), que a dependência térmica do tempo de correlação do lítio é semelhante à observada no eletrólito polimérico com plasticizante 3PEG:$LiCF_3SO_3$/DMF[5], indicando que a mobilidade relativa do lítio (medido por $1/\tau$) de nossas amostras são comparáveis às apresentadas nesse sistema. Observamos também que a mobilidade do lítio na amostra de amilopectina são superiores a do eletrólito polimérico PEO:$LiClO_4$ (sem plasticizante)[27] e a do eletrólito polimérico com base de hidroxietilcelulose HEC/DPEO/QP30MH[23, 24].

Podemos utilizar o valor do tempo de correlação para o movimento do lítio na amilopectina calculado com os parâmetros dinâmicos da tabela 3.3 para estimar o coeficiente de difusão iônica (D). Usando a expressão clássica $D = \langle d^2 \rangle / 6\tau$, onde $\langle d^2 \rangle$ é a distância quadrática média de "saltos" (considerando d como a distância Li-Li $\approx$ 3 – 4 Å), obtemos $D \approx 2\text{x}10^{-11}$ m^2/s na temperatura do máximo da taxa de relaxação, T_{max} = 345K. Devemos salientar que a determinação de D pode estar afetada por uma considerável margem de erro devido ao cálculo do tempo de correlação exigir o uso do modelo adequado e a estimativa de d requerer uma aproximação. Ainda assim, verificamos que o valor estimado é da mesma ordem de grandeza do coeficiente de difusão do lítio medido pela técnica de RMN de gradientes pulsados no eletrólito polimérico PVDF/LiCF3SO_3/DMF, onde DMF é o plasticizante *dimethylformamide* ($D \approx 6\text{x}10^{-11}$ m^2/s a 345K na amostra 3:1). Podemos utilizar a expressão Nerst-Einstein

$$\sigma = N d^2 q^2 / 6\tau k_B T \qquad (3.6)$$

onde N é a concentração de lítio por unidade de volume, d é a distância quadrática média do "salto" iônico e q é a carga iônica, para estimar a concentração de lítio (N) utilizando o valor medido da condutividade (σ = 5.6x10^{-4} S/cm a 333K). Considerando a condutividade medida e a soma das contribuições catiônicas e aniônicas, $\sigma = \sigma^{+} + \sigma^{-}$, e supondo que estas duas contribuições são da mesma ordem de grandeza, a expressão (3.6) dá $N \sim 10^{20}$ cm^{-3}, o qual é um valor consistente com a concentração de lítio por unidade de volume calculado a partir das massas moleculares do complexo e do plasticizante. Isto indica que nestes eletrólitos poliméricos uma proporção considerável dos lítios participa da condutividade observada.

Podemos concluir então que a mobilidade do íon lítio no eletrólito polimérico com base em amilopectina é comparável a observada em outros eletrólitos poliméricos com plasticizantes. Com relação ao tipo de plasticizante, Chung e col. discutiram os critérios que são importantes para melhorar a mobilidade iônica nos eletrólitos poliméricos, como: (1) a habilidade do plasticizante de solvatar o cátion e o ânion; (2) a constante dielétrica (ε) do solvente e (3) a viscosidade (η) do plasticizante[7]. De acordo com estes autores, plasticizantes com maior habilidade de solvatar, maior constante dielétrica e menor valor de viscosidade podem conseguir maiores condutividades iônicas em sistemas poliméricos. Em seu estudo, Chung e col. observaram condutividades iônicas da ordem de $\sigma \approx 3\text{x}10^{-4}$ S/cm a 333K nas amostras preparadas com plasticizantes *propylene carbonate* PC (ε = 64, η = 2.5 cP) e *dimethylsulfoxide* DMSO (ε = 46, η = 2.0 cP). Verificamos que estas condutividades são consistentes com as medidas em nossos eletrólitos poliméricos com

base em amilopectina e plasticizante glicerol (ε = 46, η ~ 2.5 cP), $\sigma \approx 4x10^{-4}$ S/cm para O:Li = 6 e $\sigma \approx 10^{-3}$ para O:Li = 8 a 333K.

4. Conclusões

O objetivo deste trabalho foi estudar a dinâmica dos eletrólitos poliméricos formados por amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ através das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (^1H e ^7Li). Também foram utilizados os resultados das análises de DSC e condutividade (σ).

Os resultados da análise térmica por DSC não revelaram alterações substanciais na temperatura de transição vítrea dos eletrólitos sólidos poliméricos em relação aos eletrólitos poliméricos com base em POE:$LiClO_4$. Isto provavelmente deve-se ao fato dos movimentos segmentários das cadeias poliméricas dos eletrólitos estudados ocorrerem na mesma faixa de temperatura dos eletrólitos com base em POE.

De acordo com as medidas de desacoplamento do ^7Li, podemos perceber uma menor interação Li-H em nossas amostras do que as obtidas nos eletrólitos poliméricos com base em PEO e sem plasticizante, ou seja, temos em nossas amostras uma menor interação do ^7Li com os prótons das cadeias poliméricas e do plasticizante.

Os espectros de RMN do ^7Li são constituídos por uma linha estreita bastante intensa proveniente das interações dipolares e uma linha larga proveniente das interações quadrupolares. Há um estreitamento de ambas as linhas (*motional narrowing*) com o aumento da temperatura provocado pelos movimentos do íon lítio. O estreitamento de linha coincide com a temperatura de transição vítrea, como é esperado para eletrólitos poliméricos. Recentes estudos de RMN do ^7Li em eletrólitos poliméricos com

plasticizante e sal de lítio mostram estreitamentos da linha do lítio em uma região de temperatura semelhante à observada em nossas amostras.

Os espectros de RMN do ^1H nos mostram que a baixas temperaturas (180K) temos uma forte interação H-H, a qual diminui com o aumento da temperatura, pois as cadeias poliméricas começam a se movimentar e observa-se uma média da interação H-H, produzindo assim estreitamento de linha. Quanto maior a mobilidade das cadeias poliméricas, maior será a facilidade com que elas poderão mudar seu estado conformacional para maximizar a interação com os íons do sal de lítio dissociado na matriz polimérica e no plasticizante. A temperatura de transição vítrea para as amostras estudadas estão na mesma região de temperatura de transição vítrea dos eletrólitos poliméricos com base em PEO-hidroxietilcelulose. Isto indica que esta transição está realmente associada à dinâmica das cadeias poliméricas que ocorre próxima a T_g.

Os resultados obtidos da taxa de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) do ^1H em função da temperatura mostram que o máximo da taxa de relaxação é ligeiramente assimétrico, o que é uma característica típica de sistemas desordenados. A mobilidade das cadeias poliméricas nas nossas amostras são comparáveis às observadas nos eletrólitos poliméricos com base em hidroxietilcelulose e maiores que a apresentada pelo eletrólito polimérico PEO:$LiClO_4$.

Os resultados obtidos da taxa de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) do ^7Li em função da temperatura mostram que há uma mudança na inclinação da curva de relaxação na temperatura de transição vítrea do material, sendo uma evidência de que o processo dinâmico que causa a relaxação do cátion (Li^+) neste material está acoplado à transição vítrea, o qual é um parâmetro inerente a matriz polimérica. A mudança na posição da

taxa máxima de relaxação dos eletrólitos poliméricos com base em amilopectina comparadas aos eletrólitos poliméricos com base em PEO-hidroxietilcelulose indica que há um aumento na mobilidade do lítio quando é adicionado o plasticizante glicerol, o que está de acordo com os resultados obtidos através das medidas de *decoupling*.

A relaxação nuclear do ^{7}Li é governada basicamente por dois mecanismos: a relaxação quadrupolar e a relaxação dipolar, tendo a primeira o valor $2.3s^{-1}$ e a segunda o valor de $0.4s^{-1}$. Portanto, a relaxação quadrupolar é a principal responsável pela relaxação spin-rede do núcleo ^{7}Li.

Através da análise dos tempos de correlação τ para os movimentos do lítio, podemos ter informações sobre o comportamento do tempo de correlação em função da temperatura em vários eletrólitos poliméricos. A mobilidade relativa do lítio nos eletrólitos poliméricos com base em amilopectina/glicerol/$LiClO_4$ é semelhante à observada no eletrólito polimérico com plasticizante 3PEG:$LiCF_3SO_3$/DMF, e é superior à mobilidade dos eletrólitos poliméricos PEO:$LiClO_4$ (sem plasticizante) e à mobilidade do eletrólito polimérico HEC/DPEO/QP30MH.

Podemos concluir então que a mobilidade do íon lítio no eletrólito polimérico com base em amilopectina é comparável à observada em outros eletrólitos poliméricos com plasticizantes.

Em relação aos plasticizantes, os que têm maior maior habilidade de solvatar cátions e ânions, maior constante dielétrica (ε) e menor valor de viscosidade (η) podem conseguir maiores condutividades iônicas em sistemas poliméricos. Os valores das medidas de condutividade em nossos eletrólitos poliméricos são da mesma ordem de

grandeza dos valores observados em eletrólitos polimericos com plasticizantes PC e DMSO.

Como perspectiva de um trabalho futuro, pretendemos estudar eletrólitos poliméricos com base em amido plastificado com Poli(Etileno Glicóis), PEG, e também em eletrólitos com base em amido grafitizado com *Toluene Poly(Propylene oxide) Diisocyanate*.

Referências Bibliográficas.

[1] BLOES JUNIOR, A. C. *Estudo por RMN de Condutores Iônicos Poliméricos Formados por Blendas de POE:PEG.* São Carlos, 1998, Dissertação de Mestrado - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[2] REGIANE, A. M. *Eletrólitos sólidos poliméricos a base de polissacarídeos:* síntese e caracterização. São Carlos, 2000, Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[3] DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Starch based solid polymeric electrolytes. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. (Artigo não publicado).

[4] QUARTARONE E.; MUSTARELLI P.; MAGISTRIS A.; PEO-based composite polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 110, 1-14, 1998.

[5] FORSYTH, M; GARCIA, M; MACFARLANE, D.R.; MEAKIN P.; NG, S; SMITH M.E. NMR determination of ionic structure in plasticized polyether-urethane polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 85, 209-218, 1996.

[6] WARD, I.M; WILLIAMSON, M.J.; HUBBARD, St.A.H.V.; SOUTHALL J.P.; DAVIES G.R. NMR studies of ionic mobility in polymer gel eletrolytes for advanced lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 81-82, 700-704, 1999.

[7] CHUNG, S.H.; HEITJANS, P.; WINTER, R.; BZÄUCHA, W.; FLORJANCZYK, Z.; ONODA, Y. Enhancement of ionic conductivity by the addition of plasticizers in cationic monoconducting eletrolytes. *Solid State Ionics*, 112, 153-159, 1998.

[8] GIL, V.M.S.; GERALDES, C.F.G.C.; *Ressonância Magnética Nuclear* – Fundamentos, Métodos e Aplicações. Lisboa: Fundação Caloustre Gulbenkian, 1987.

[9] LEVINE, I.N. *Quantum Chemistry*. Fourth Edition. New Jersey: Prentice Hall, 1991.

[10] CARRINGTON, A.; MCLACHLAN, A.D. *Introduction to Magnetic Ressonance:* with applications to chemistry and physics.

[11] COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOÉ, F. *Quantum Mechanics*, Vol. 1 e 2.

[12] SLICHTER, C.P. *Principles of Magnetic Resonance*. Third Edition. New York: Springer-Verlag, 1989.

[13] DONOSO, J.P.; SOUTO, S; TANNÚS, A. Variable Temperature NMR Probes. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, Vol.4, Nº 4, 320-336, 1989.

[14] BOYCE, J.B; RUBBERMAN. *Physics Reports*, Vol.51, N°4, p189 e seguintes, 1979.

[15] COHEN, M.H.; REIF, F. Quadrupole effects in nuclear magnetic studies of solids. In *Solid State Physics*. New York: Academic Press, 1957.

[16] GRUNE, M.; MULLER-WARMUTH, W.; HEBEL, P.Z.; KREBS, B. *Solid State Ionics*, 66, p.165 e seguintes, 1993.

[17] MESSER, R.; BIRLI, H.; DIFFERT, K. *Journal of Physical Chemistry*, 14, p.2731, 1981.

[18] CROCE, F.; BROWN, S.D.; GREENBAUM, S.G.; SLANE, S.M.; SALOMON, M. Lithium-7 NMR and Ionic Conductivity Studies of Gel Electrolytes Based on Poly(acrylonitrile). *Chem. Mater.*, 5, 1268-1272, 1993.

[19] STALLWORTH, P.E.; GREENBAUM, S.G.; CROCE, F.; SLANE, S.M.; SALOMON, M. Lithium-7 NMR and Ionic Conductivity Studies of Gel Electrolytes Based on Poly(Methylmethacrylate). *Electrochimica Acta,* Vol.40, No.13-14, pp.2137-2141, 1995.

[20] STALLWORTH, P.E.; FONTANELLA, J.J.; WINTERSGILL, M.C.; SCHEIDLER, C.D.; IMMEL, J.J.; GREENBAUM, S.G.; GOZDZ A.S. NMR, DSC and high pressure electrical conductivity studies of liquid and hybrid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 81-82, 739-747, 1999.

[21] BLOES, A. C.; TAMBELLI, C.C.; FRANCO, R.W.A.; DONOSO, J.P.; MAGON, C.J.; SOUZA, M.F.; ROSÁRIO, A.V.; PEREIRA, E.C. Nuclear Magnetic Resonance study of PEO-based composite polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 46, 1571-1579, 2001.

[22] CAPIGLIA, C.; SAITO, Y.; YAMAMOTO, H.; KAGEYAMA, H.; MUSTARELLI, P. Transport properties and microstructure of gel polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 45, 1341-1345, 2000.

[23] REGIANI, A.M.; TAMBELLI, C.E.; PAWLICKA, A.; CURVELO, A.; GANDINI, A.; LENEST, J.F.; DONOSO, J.P. DSC and solid state NMR characterization of hydroxyethylcellulose/polyether films. *Polymer International*, 49, 960-964, 2000.

[24] TAMBELLI, C.E.; DONOSO, J.P.; REGIANI, A.M.; PAWLICKA, A.; GANDINI, A.; LENEST, J.F. Nuclear Magnetic Resonance and conductivity study of HEC/polyether-based polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 00, 1-7, 2001.

[25] CHUNG, S.H.; JEFFREY, K.R.; STEVENS, J.R. A ^{7}Li nuclear magnetic resonance study of $LiCF_3SO_3$ complexed in poly(propylene-glycol). *J. Chem. Phys.*, V. 94, N°3, pp.1803-1811, 1991.

[26] JOHANSSON, A.; GOGOLL, A.; TEGENFELDT, J. Diffusion and ionic conductivity in $Li(CF_3SO_3)PEG_{10}$ and $LIN(CF_3SO_2)_2PEG_{10}$. *Polymer*, Vol.37, N°8, pp.1387-1393, 1996.

[27] DONOSO, J.P.; BONAGAMBA, T.J.; PANEPUCCI, H.C.; OLIVEIRA, L.N.; GORECKI, W.; BERTHIER, C.; ARMAND, M. Nuclear magnetic relaxation study of poly(ethylene oxide)-lithium salt based electrolytes. *J. Chem. Phys.*, V.98, N°12, 1993.

[28] SMITH, M.E.; VANECK, E.H.R. *Progr. NMR Spectroscopy*, 34, p.159, 1999.

[29] BRUCE, P.G. *Solid State Electrochemistry*. Cambridge, 1995.

[30] JULIEN, C.; NAZRI, G.A. *Solid State Batteries*. New York: Kluwer Academic, 1994.

[31] KUDO, T.; FUEKI, K. *Solid State Ionics*. Kodansha & VCH, 1990.

[32] MEYER, W.H. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, V.10, N°6, p.439-448, 1998.

[33] CROCE, F.; APPETECCHI, G.B.; PERSI, L.; SCROSATI, B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, V.394, p.456-458, 1998.

[34] MACGLASHAN, G.S.; ANDREEV, Y.G.; BRUCE, P.G. Structure of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)$_6$:$LiAsF_6$. *Nature*, V.398, p.792-794, 1999.

[35] MAO, G.; PEREA R.F.; HOWELLS, W.S.; PRICE, D.L.; SABOUNGI, M.L. Relaxation in polymer electrolytes on the nanosecond timescale. *Nature*, V.405, p.163-165, 2000.

[36] GADJOUROVA, Z.; ANDREEV, Y.G.; TUNSTALL, D.P.; BRUCE, P.G. Ionic conductivity in cristalline polymer electrolytes. *Nature*, V.412, p.520-523, 2001.

[37] CHUNG, S.H.; JEFFREY, K.R.; STEVENS, J.R. ^{23}Na NMR evidence for a change of diffusion mechanism in $NaClO_4$-poly(propylene oxide). *Physical Review B*, V.51, N°5, p.2826-2830, 1995.

[38]DIEHL, P.; FLUCK, E.; KOSFELD, R. *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*. Berlin: Springer-Verlag, 1976.

[39] TAMBELLI, C.C. *Ressonância Magnética Nuclear (^1H e ^7Li) dos compósitos formados por POE:$LiClO_4$ e aluminas.* São Carlos, 2000, Dissertação de Mestrado - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[40] Mello, N.C.; Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Dahmouche, K.; Judeinstein, P.; Aegerter, M.A. NMR Study of Ion-Conducting Organic-Inorganic Nanocomposites Poly(ethylene glycol)-Silica-$LiClO_4$. Macromolecules, 33, 1280-1288 (2000).