UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA UMIDADE NAS
PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DOS ELETRÓLITOS
POLIMÉRICOS OBTIDOS DE AMIDO PLASTIFICADO.**

Ritamara Isis de Mattos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

USP/IFSC/SBI

São Carlos - São Paulo

2006

8-2-001748

IFSC - SBI

CLASS.....

CUTTER.....

TOMBO.....

Mattos, Ritamara Isis de

Estudo da influência da umidade nas propriedades de transporte dos eletrólitos poliméricos obtidos de amido plastificado.

128p

Dissertação (Mestrado) –EESC/IFSC/IQSC - USP, 2006.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

**1. Ressonância Magnética Nuclear. 2. Eletrólitos Poliméricos.
3. Amido plastificado.**

I. Título

Fone (16) 3373-9589 - Fax (16) 3373-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE **RITAMARA ISIS DE MATTOS**, APRESENTADA A
ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS,
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26/06/2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez (Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka (IQSC / USP)

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (UNESP)

“Dedico este trabalho ao meu marido Caio.”

Agradecimentos:

Ao Prof. Dr. José Pedro Donoso por sua orientação, apoio e incentivo no desenvolvimento de todo o trabalho e também por sua grande amizade.

Ao Prof. Dr. Claudio José Magon, pelas sugestões, discussões e orientações, bem como pelo apoio e grande amizade.

A Professora Dra. Agnieszka Pawlicka, pelas amostras que tornaram possível a realização deste trabalho, bem como, pelas boas discussões e amizade.

Ao Professor Prof. Dr. Horácio C. Panepucci pelo apoio e amizade (in memoria).

Ao Professores Prof. Dr. Alberto Tannús, Prof. Dr. José F. Schneider, Prof. Dr. Eduardo Azevedo, Prof. Dra. Cristina Terrile e Prof. Dr. Tito José Bonagamba pelas sugestões, apoio e pela amizade.

Ao Professores Prof. Dr. Antonio C. Herandese ao Prof. Dr. Waldek W. Bose Filho. pelas sugestões, apoio e pela amizade.

Ao Rodrigo Costa por preparar as amostras do eletrólito polimérico, bem como pelas boas discussões e sugestões e pela amizade.

A Dra. Gilmar Machado pela ajuda nas medidas de condutividade, DSC e TGA bem como pelas boas discussões, sugestões e pela amizade.

Ao Engenheiro Dr. Édson L. G. Vidoto pela grande ajuda com os equipamentos, e por sua amizade.

Ao Dr. Cesar Avellaneda, Dr Douglas Dragunski e ao Marins Danczuk pelas sugestões e amizade.

À secretária do grupo de ressonância Isabel Possato por toda ajuda e colaboração no decorrer de todo o trabalho e amizade.

Aos técnicos do grupo de ressonância Odir Carvalho, João G. Silva, José Carlos Gazziro pelo suporte técnico e pela amizade.

Aos técnicos do laboratório de Criogenia pelo fornecimento de Nitrogênio, pela paciência e apoio.

Ao técnico Ediivaldo Cardoso pela paciência e apoio.

Às secretárias da Pós Graduação do IFSC pela paciência e apoio.

Às bibliotecárias e estagiários da biblioteca do IFSC pela paciência e apoio.

Aos amigos do laboratório de RMN: Antonio C. Bloise Jr., José F. Lima e Leandro Lopes, Renata Lima e Ronny Ribeiro pelas interessantes discussões, pela convivência e pelas boas conversas e amizade.

Aos amigos Ana Tereza, Nazareno, Klaus, Edna, Rodrigo, Fabio Bonk, Roberto, Claudia, Gerson, Dione, André, Thays, Cristiane, Renata, Gustavo, Isabel, Luciana, Cilene, Pedro, Thais, Erika, Jefferson, Elaine, Eliane, Reginaldo, Eduardo, Durval, Marilde e muitos outros, pelas boas e divertidas conversas.

Aos meus pais Sergio e Francisca, aos meus irmãos Antonio e Walkiria e a minha tia Alice, que com dedicação sempre me incentivaram no decorrer de todo trabalho. Agradeço também por todo apoio, compreensão, amor e confiança.

Ao IFSC que permitiu a efetivação deste trabalho.

A CAPES a pelo suporte financeiro prestado para a realização deste trabalho.

Enfim, agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Índice

Índice.....	i
Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas.....	x
Lista de Abreviações.....	xi
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiii
Introdução.....	1
Referências.....	4
Capítulo 1 – Eletrólitos Sólidos Poliméricos.....	6
1.1 – Introdução.....	6
1.2 - Polímero Natural – AGL.....	13
1.3 - Aplicações Tecnológicas.....	17
1.3.1 - Baterias.....	17
1.3.2 - Janelas Eletrocrômicas.....	18
1.4 - Referências.....	22
Capítulo 2 – Princípios Básicos das Técnicas Experimentais.....	29
2.1 - Condutividade A.C.....	29
2.1.1 - Diagrama de Nyquist.....	31
2.2 - Análise Térmica.....	35
2.2.1 - Calorimetria exploratória diferencial - DSC.....	35
2.2.2 – Análise de Termogravimetria - TGA.....	37
2.3 - Ressonância Magnética Nuclear – RMN.....	38
2.3.1 – Princípios de RMN.....	38

2.3.1.1 - Efeito Zeeman	39
2.3.1.3 - Condição de Bohr	42
2.3.1.4 - Pulsos de radio-freqüência - RF	43
2.3.1.6 - Sinal de RMN	47
2.3.2 – Interações do Spin Nuclear em Sólidos	49
2.3.2.1 - Interação dipolar magnética	49
2.3.2.2 - Duplete de Pake.....	52
2.3.2.3 – Interação Quadrupolar.....	53
2.3.3 - Método dos Momentos	54
2.3.4 - Tempos de Relaxação.....	56
2.3.5 – Relaxação Nuclear	58
2.3.5.1 – Relaxação Dipolar.....	59
2.3.5.2 – Relaxação Quadrupolar	60
2.4 - Referências	62
Capítulo 3 – Métodos Experimentais.....	66
3.1 - Preparação dos eletrólitos sólidos poliméricos.....	66
3.1.1 – Tratamento das amostras para as medidas de RMN.....	67
3.2 - Condutividade A.C.....	68
3.2.1 - Forma de análise.....	71
3.3 - Análises Térmicas	72
3.3.1 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	72
4.3.2 - Termogravimetria (TGA)	75
3.4 - Ressonância Magnética nuclear	76
3.4.1 - Espectrômetro de RMN.....	76
3.4.1.1 - O espectrômetro de RMN de campo magnético variável.	77

3.4.1.2 - O espectrômetro Varian de campo magnético de 9,4 Tesla.....	82
3.4.2 – Técnicas de medidas de RMN.....	84
3.4.2.1 - Forma de Linha.....	84
3.4.2.2 - Tempo de relaxação spin-rede T_1	87
3.4.2.3 – Desacoplamento Dipolar	88
3.5 - Referências	90
Capítulo 4 - Resultados e Discussões	92
4.1 - Condutividade A.C.....	92
4.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	93
4.3 – Análise de Termogravimetria – TGA.....	94
4.4 – Ressonância Magnética Nuclear – RMN.....	95
4.4.1 - Forma de Linha do ^1H	96
4.4.2 - Relaxação do ^1H	99
4.4.3 - Forma de Linha do ^7Li	104
4.4.2 - Relaxação do ^7Li	114
4.5 - Referências	123
Conclusões.....	125
Anexo	128

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Modos de solvatação dos cátions (Li^+) pelos átomos de oxigênio da cadeia polimérica de um poliéter: (a) solvatação por uma única cadeia; (b) solvatação por duas cadeias ^(4, 13, 93)	7
Figura 1.2 - Estrutura química da amilose ⁴	13
Figura 1.3 - Estrutura química e representação da amilopectina ⁴	14
Figura 1.4 – Esquema da bateria de lítio ^(4,8,11)	18
Figura 1.5 - Esquema de janela eletrocromica. 1. e 7. Vidro 2. e 6. Condutor elétrico transparente 3. Reservatório de íons 4. Eletrólito 5. filme eletrocromico.	19
Figura 1.6 – Esquema de funcionamento de uma janela eletrocromica ^{4, 8}	20
Figura 2.1 - Representação da voltagem e corrente sinusoidais, a uma dada frequência, associada a uma célula eletroquímica; V = voltagem, i = corrente, θ = ângulo de fase entre voltagem e corrente.	30
Figura 2.2 - Representação da impedância, Z , de uma cela eletroquímica no diagrama vetorial. Z' e Z'' são respectivamente as correspondentes real e imaginária da impedância complexa $Z^* = Z' - jZ''$	31
Figura 2.3 - Representação de um semicírculo com raio d	33
Figura 2.4 - Representação de um circuito RC//.	33
Figura 2.5 - Diagrama de energia.....	40
Figura 2.6 - Magnetização resultante da diferença de população.....	42
Figura 2.7 - Componentes B_{1h} e B_{1ah} no sistema nuclear.....	44
Figura 2.8 - Efeito de B_1 sobre o momento magnético.....	44

Figura 2.9 - Evolução temporal da magnetização sob ação do campo magnético externo B_0 e de um campo de RF no sistema nuclear (esquerda) e no sistema girante de coordenadas (direita) para pulsos de 15° , 90° e 180° ^[36]	46
Figura 2.10 - (a) A precessão da magnetização induz uma força eletromotriz nos terminais da bobina, (b) Tensão oscilatória e (c) respectiva transformada de Fourier.	47
Figura 2.11 - O FID e sua transformada de Fourier.	48
Figura 2.12 - Interação dipolar entre dois momentos de dipolos magnéticos na presença de B_0	50
Figura 2.13 - Separação das linhas espectrais	51
Figura 2.14 - Espectro para uma interação dipolar de uma amostra policristalina.....	52
Figura 2.15 – Espectro de pó quadrupolar para um spin $3/2$ ^[24]	54
Figura 2.16 - Perda de coerência na precessão do excesso de núcleos responsáveis pela magnetização.	57
Figura 2.17 - Variação temporal das componentes (a) M_z e (b) M_y após um pulso de 90°	58
Figura 3.1 - Filme de amilopectina plastificada em placa de teflon®, após a secagem ⁹	67
Figura 3.2 - Célula de medida utilizada nos experimentos de determinação de condutividade dos filmes: (1) contato do eletrodo superior (tubo de inox fechado na parte inferior); (2) tampa de Teflon® com rosca; (3) torneira para conectar a bomba de vácuo; (4) junta em vidro; (5) fio de cobre para estabelecer o contato com o metal, Kovar; (6) eletrodo superior	

(maior do lado esquerdo) e inferior (menor do lado direito); (7) guia do porta amostra (Teflon®) e (8) eletrodo inferior feito em Kovar ^{12, 13}	69
Figura 3.3 - Eletrodo de aço inoxidável ⁹ , e o guia de porta amostras de teflon®.	69
Figura 3.4 - Visão do porta-amostra no forno com a porta aberta ^{12, 13}	70
Figura 3.5 - Sistema utilizado para a realização das medidas de condutividade dos filmes: (1) potenciostato; (2) forno EDG; (3) cela de condutividade; (4) termopar; (5) leitor de temperatura ^{12,13}	70
Figura 3.6 – Ajuste da curva do plano complexo de Nysquist ¹²	71
Figura 3.7 - Ajuste da curva do plano complexo de Nysquist ¹²	72
Figura 3.8 - Curva DSC ²	73
Figura 3.9 – Curva típica de TGA.	76
Figura 3.10 - Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN.	78
Figura 3.11 - A Sonda de RMN.	79
Figura 3.12 - Sistema de sustentação do probe.	80
Figura 3.13 - Sistema de alta temperatura.	80
Figura 3.14 - Sistema de baixa temperatura.	81
Figura 3.15 - Probe “wide line” da Doty; à esquerda o probe fechado com a chaminé; à direita e acima corte do probe aberto mostrando o porta amostra; à direita abaixo mostra a visão inferior do probe com os capacitores variáveis.	83
Figura 3.16 - Esquema do magneto Varian com o probe conectado ao creostato para resfriamento.	84
Figura 3.17 - Seqüência eco quadrupolar.	86
Figura 3.18 - Seqüências de pulsos do método saturação recuperação.	88

Figura 3.19 – Desacoplamento dipolar heteronuclear $^7\text{Li}\{-^1\text{H}\}$	89
Figura 3.20 – Seqüência de pulso eco quadrupolar com desacoplamento dipolar.....	89
Figura 4.1 - Condutividade em função da temperatura para a amostra AGL SECA.....	93
Figura 4.2 – Curva de DSC para a amostra AGL.....	94
Figura 4.3 – curva de TGA amostra seca.....	95
Figura 4.4 – Espectro de RMN do ^1H da amostra AGL medido à 36MHz na temperatura de 163K. Ajuste com duas linhas espectrais: (1) Convolução do espectro de pó com uma forma gaussiana (CH_2) , (2) Forma de linha gaussiana central (OH^-).	97
Figura 4.5 – Evolução da largura de linha espectral do ^1H medido à 36MHz em função da temperatura.....	98
Figura 4.6 – Taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ do próton ^1H para o ESP AGL SECA, em função do inverso da temperatura, medidos na freqüência de 36MHz.	99
Figura 4.7 – Taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ do próton ^1H para o ESP AGL hidratado com 40% de umidade relativa, em função do inverso da temperatura, medidos na freqüência de 36MHz.....	100
Figura 4.8 – Taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ do próton ^1H para o ESP AGL hidratado com 90% de umidade relativa, em função do inverso da temperatura, medidos na freqüência de 36MHz.	100
Figura 4.9 – Taxas de relaxação spin-rede $1/T_1$ do próton ^1H para o ESP AGL desidratado, hidratado com 40% e hidratado com 90%, em função do inverso da temperatura, medidos na freqüência de 36MHz.	104

Figura 4.10 – Espectros de RMN do ^7Li , medidos à frequência de 155,4MHz para a amostra AGL SECA, na temperatura de 183K. (a) Espectro do ^7Li e (b) Espectro de desacoplamento do $^7\text{Li}\{-^1\text{H}\}$	106
Figura 4.11 – Espectros de RMN do ^7Li , medidos à frequência de 155,4MHz para a amostra AGL 40%, na temperatura de 183K. (a) Espectro do ^7Li e (b) Espectro de desacoplamento do $^7\text{Li}\{-^1\text{H}\}$	107
Figura 4.12 – Espectros de RMN do ^7Li , medidos à frequência de 155,4MHz para a amostra AGL 90%, na temperatura de 183K. (a) Espectro do ^7Li e (b) Espectro de desacoplamento do $^7\text{Li}\{-^1\text{H}\}$	107
Figura 4.13 - Evolução da forma de linha espectral do ^7Li , medido na frequência de 155,43MHz em função da temperatura da amostra AGL SECA...	109
Figura 4.14 – Evolução da forma de linha espectral do ^7Li , medido na frequência de 155,43MHz em função da temperatura da amostra AGL 40%.	109
Figura 4.15 – Evolução da forma de linha espectral do ^7Li , medido na frequência de 155,43MHz em função da temperatura da amostra AGL 90%.	110
Figura 4.16 – Comportamento da largura de linha de RMN do ^7Li . Medido na frequência de 155,43MHz em função da temperatura da amostra AGL SECA.	111
Figura 4.17 – Comportamento da largura de linha de RMN do ^7Li . Medido na frequência de 155,43MHz em função da temperatura da amostra AGL 40%.	111

Figura 4.18 – Comportamento da largura de linha de RMN do ^7Li . Medido na frequência de 155,43MHz em função da temperatura da amostra AGL 90%.	112
Figura 4.19 – Comportamento da largura de linha de RMN do ^7Li . Medido na frequência de 155,43MHz em função da temperatura.....	113
Figura 4.20 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medidos na frequência de 155,4MHz para as amostras AGL SECA, AGL 40% e AGL 90%.	115
Figura 4.21 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medidos na frequência de 155,43MHz para a amostra AGL SECA, com seus respectivos cálculos das contribuições dipolares e quadrupolares. ..	117
Figura 4.22 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medidos na frequência de 155,43MHz para a amostra AGL 40%, com seus respectivos cálculos das contribuições dipolares e quadrupolares. ..	118
Figura 4.23 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medidos na frequência de 155,43MHz para a amostra AGL 90%, com seus respectivos cálculos das contribuições dipolares e quadrupolares. ..	119
Figura 4.24 – Gráfico do tempo de correlação do ^7Li em função do inverso da temperatura.	121

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Mudanças de massa detectadas por TGA	38
Tabela 4.1 – Energia de ativação, pré-fator do tempo de correlação e constante de acoplamento dipolar obtidos a partir da taxa de relaxação spin-rede do ^1H	101
Tabela 4.2 – Energia de ativação, pré-fator do tempo de correlação obtidos utilizando a relação de Arrhenius nos dados da taxa de relaxação spin-rede do ^1H	102
Tabela 4.3 – Resultados obtidos para estimativa da contribuição heteronuclear dos espectros de ^7Li e de desacoplamento do $^7\text{Li}\{-^1\text{H}\}$ das amostras AGL SECA, AGL 40%:H ₂ O e AGL 90%:H ₂ O	108
Tabela 4.4 – Valores para Segundo momento de Van Vleck obtidos dos espectros de ^7Li e de desacoplamento do $^7\text{Li}\{-^1\text{H}\}$ das amostras AGL SECA, AGL 40%:H ₂ O e AGL 90%:H ₂ O	108
Tabela 4.5 - Energia de Ativação obtido da largura de linha, para as amostras AGL SECA, AGL 40%:H ₂ O e AGL 90%:H ₂ O	114
Tabela 4.6 – Resultados obtidos para estimativa da contribuição quadrupolar nos dados de relaxação do ^7Li das amostras AGL	120
Tabela 4.7 - Parâmetros obtidos dos resultados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) ^7Li das amostras AGL. T_{max} é a temperatura do máximo da taxa de relaxação spin-rede e E_a é a energia de ativação para o movimento que causa a relaxação.....	122

Lista de Abreviações

ESP = Eletrólitos Sólidos Poliméricos

AGL = (amido + glicerol + lítio)

PEO = poli(óxido de etileno)

HEC = hidroxietil celulose

T_g = temperatura de transição vítrea

Z = impedância

Z' = impedância real

Z'' = impedância imaginária

C.A. = corrente alternada

σ = condutividade

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

T_1 = tempo de relaxação longitudinal

$1/T_1$ = taxa de relaxação spin-rede

RF = rádio frequência

FID = decaimento de livre indução

Resumo

Neste trabalho foi estudado o eletrólito sólido polimérico obtido através da plastificação do amido rico em amilopectina com glicerol em porcentagem de 30% em relação a massa do amido utilizado, e contendo perclorato de lítio (LiClO_4), com uma razão $[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$ (AGL). Com o objetivo de estudar a influência da umidade relativa nas propriedades de transporte iônico do eletrólito, foi utilizada a técnica de Ressonância Magnética Nuclear – RMN. Neste trabalho, também, foram utilizadas outras técnicas de caracterização como: DSC, TGA e condutividade A.C. No estudo de RMN, foram realizadas medidas da forma de linha e da taxa de relaxação spin-rede do ^1H e do ^7Li em função da temperatura, a fim, de estudar a mobilidade do próton e do íon lítio no complexo polimérico. Os resultados de desacoplamento do $^7\text{Li}\{-^1\text{H}\}$ medidos na temperatura de 183K mostraram que 80% da largura de linha foi atribuída a interação heteronuclear Li-H. Os resultados da relaxação mostraram um aumento na mobilidade do complexo polimérico e do íon lítio com o aumento da hidratação do eletrólito. Os valores para a energia de ativação são da ordem de 0.20eV para o próton e 0.23eV para o lítio, consistente com os valores encontrados em outros eletrólitos sólidos poliméricos (0.2 - 0.3eV).

Abstract

In this work we report the study of solid polymer electrolyte obtained from amylopectin rich starch plasticized with 30% in mass of glycerol and lithium perchlorate (LiClO_4) with a reason $[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$. With the objective to study the influence of the relative humidity in the properties of ionic transport of the electrolyte, the technique of Nuclear Magnetic Resonance – NMR was used. The samples were also characterized by DSC, TGA and A.C. conductivity. The mobility of protons and lithium ion were study through the temperature dependence of ^1H and ^7Li NMR lineshape and spin-lattice relaxation times. The $^7\text{Li}\{-^1\text{H}\}$ decoupling results measured in the temperature of 183K, shows that 80% of the width of line was attributed to Li-H heteronuclear interaction. The relaxation results showed an increase of mobility of proton and lithium ion in the polymer complex with the increase of the relative humidity of the electrolyte. Activation energy of the order of 0.20eV for the proton and 0.23eV for lithium were obtained from NMR measurements, consistent with the values found in other solid polymer electrolyte (0,2 - 0.3eV).

Introdução

A busca pelo desenvolvimento de novos materiais, tem provocado um aumento significativo nas pesquisas relacionadas à utilização de recursos naturais, renováveis e de baixo custo. Através destas pesquisas procura-se encontrar materiais alternativos que sejam biodegradáveis, com isso seria possível minimizar o impacto ambiental, preservar os materiais de base fóssil, reduzir o volume de lixo produzido pelas indústrias e consumidores. Devido a esta preocupação ambiental, esta sendo proposta, a utilização da biomassa vegetal como matéria prima para a substituição de alguns polímeros sintéticos¹.

Anualmente vem crescendo a utilização da biomassa vegetal para a produção de novos materiais sólidos, como os eletrólitos sólidos poliméricos (ESP) a base de carboidratos como a celulose e o amido ^{10,11}. Estudos têm demonstrado que estes eletrólitos são particularmente interessantes devido à combinação atrativa de custo, além de ser totalmente biodegradáveis ^{2,3}. Estes materiais podem ser aplicados em dispositivos, tais como: baterias^(7,9), sensores⁽⁸⁾, telas eletrocromáticas^(1,4,5), músculo artificial⁽⁸⁾ e supercapacitores⁽⁶⁾.

O eletrólito sólido polimérico apresentado neste trabalho é o amido rico em amilopectina, com a adição de um plastificante (glicerol) e um sal de lítio (LiClO_4) - AGL. Este material possui a vantagem de ser uma biomassa vegetal natural e renovável, de baixo custo, que possui a propriedade de condução iônica do ion Li^+ .

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da umidade em eletrólitos poliméricos obtidos de amido plastificado, através: i) das propriedades de transporte iônico, ii) da intensidade da associação cátion-ânion e iii) da mobilidade das cadeias

poliméricas, nestes materiais quando hidratados. Nestes estudos foram realizadas medidas de condutividade utilizando a técnica de impedância complexa, termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN).

A técnica de RMN foi utilizada para obter informações dinâmicas dos núcleos (^1H e ^7Li) através das medidas da forma de linha espectral e do tempo de relaxação spin-rede (T_1) na frequência de ressonância de 36MHz – ^1H e 155MHz – ^7Li no intervalo de temperatura de 180K a 420K. Esta técnica também permitiu determinar os mecanismos de relaxação dominantes do próton (^1H) e do lítio (^7Li) através da magnitude das interações dipolares e quadrupolares que afetam a ressonância do ^7Li , utilizando a técnica de desacoplamento heteronuclear de alta potência $^7\text{Li}\{-^1\text{H}\}$.

A RMN é reconhecidamente uma das técnicas mais adequada para estudar condutores iônicos, pois, os tempos característicos da técnica, entre 10^{-4} e 10^{-8} s, são apropriados para o estudo dos movimentos resultantes de ativação térmica, uma vez que estes são da mesma ordem de grandeza que a média dos tempos dos saltos iônicos nos processos de difusão, ou dos movimentos macromoleculares das cadeias poliméricas. Desta forma, a RMN constitui uma sonda microscópica, adequada tanto para o estudo das mudanças nas estruturas locais, quanto para estudar separadamente a dinâmica dos íons (cátion e ânions) e da cadeia polimérica.

Este trabalho está dividido em quatro capítulos. O Capítulo 1 mostrará uma descrição do polímero natural AGL (amido, glicerol e lítio), mostrando suas propriedades e aplicações tecnológicas. No capítulo 2, será introduzido os princípios básicos que envolvem as técnicas de análises de materiais como DSC, TGA, condutividade A.C. e Ressonância Magnética Nuclear. No capítulo 3, será descrito o método de preparação do AGL, metodologia das técnicas experimentais DSC, TGA,

Condutividade e RMN, tratamento das amostras para as medidas de RMN; o espectrômetro e a técnica de medidas de forma de linha e do tempo de relaxação spin-rede. No capítulo 4, serão apresentados os resultados obtidos, bem como a discussão dos mesmos. O trabalho é fechado com as conclusões dos estudos.

Referências

- 1 - PAWLICKA, AGNIESZKA MAULE. **Desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos**. São Carlos, 2001. 74p. Tese (Livre Docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 2 - LOUDIN,D.; COIGNARD,L.; BIZOT,H.; COLONNA,P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content nad glass transition of starch material. **Polymer**, v. 38, n. 21, p. 5401-5406, 1997.
- 3 - FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LINDHAUER, M.G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. **Polymer degradation and stability**, v. 59, p. 293-296, 1998.
- 4 - D.C. DRAGUNSKI Tese apresentada no Instituto de química de São Carlos – IQSC - USP, em 2003.
- 5 - KOBAYASHI N. Ploymer electrolyte for movel electrochromic display. **Electrochimica. Acta** v 48 p 2323, 2003.
- 6- LEWANDOWSKI A **Electrochimica. Acta** v 48, p 1325, 2003; e **Solid State Ionic** v 158, p 367, 2003.
- 7 - MEY2ER, W.H.; Polymer electrolytes for lithium-ion batteries, **Advanced Materials** v 10, p 439, 1998.
- 8 - SHAHIMPOOR M. Ion polumer – conductor composites as biomimetric sensores, robotic actuators and artificial muscle: a review. **Electrochimica. Acta** v 48, p 2343, 2003
- 9 - TARASCON J. M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature** v 414, p 359, 2001.

- 10 - L.V.S.LOPES, G. O. MACHADO, A. PAWLICKA, J.P.DONOSO.
Electrochimica Acta v. 5, 5-9, p.3978, 2005.
- 11- D.C. DRAGUNSKI AND PAWLICKA A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v.374 p.561,
2002

Capítulo 1 – Eletrólitos Sólidos Poliméricos

1.1 – Introdução

Os eletrólitos sólidos poliméricos (ESP) podem ser definidos como complexos de sais alcalinos que possuem heteroátomos com propriedades solvatantes do cátion metálico (Li^+ , Na^+), ou seja, nestes eletrólitos a própria macromolécula polimérica atua como um solvente para o sal, o qual fica dissociado na matriz polimérica, dando origem à condutividade iônica ^(1, 3-5).

Os eletrólitos sólidos poliméricos são formados por um polímero polar neutro, complexado com um sal metálico alcalino MX, onde M é geralmente um metal alcalino (Li^+ ou Na^+) e X é o contraíon, exemplos de contraíons seriam: ClO_4^- , I^- , SCN^- , CF_3SO_3^- , CF_3COO^- , H_2PO_4^- , BF_4^- etc. Desde que o polímero e o sal metálico envolvidos são ambos materiais sólidos, a preparação de um complexo sal-polímero pode ser alcançada pela dissolução dos dois materiais em um solvente, assim como acetonitrila, metanol ou THF, seguido pela remoção do solvente por secagem ^(4,5).

Este tipo de eletrólito deve possuir como características: estabilidade em contato com os eletrodos ou outros materiais que sofrem reações de oxidação/redução ⁽⁷⁾, ou

seja, reação química na qual há transferência de elétrons ou troca dos números de oxidação das substâncias que tomam parte dela, resistência (a fim de conservar as propriedades de adesão e manter os contatos elétricos durante a operação), disponibilidade e baixo custo.

A figura 1.1, mostra as interações de solvatação dos íons Li^+ pelo segmento de cadeia polimérica que contém átomos de oxigênio na sua estrutura molecular, propiciando assim, a dissociação do sal e a solvatação dos cátions.

Figura 1.1 – Modos de solvatação dos cátions (Li^+) pelos átomos de oxigênio da cadeia polimérica de um poliéter: (a) solvatação por uma única cadeia; (b) solvatação por duas cadeias^(4, 13, 93).

Os ESP a base de amido, por exemplo, possuem em sua estrutura átomos com pares de elétrons livres, no caso oxigênio, que possibilitam a interação com alguns sais inorgânicos, como LiClO_4 . Estes materiais têm a propriedade de conduzir íons após a aplicação de diferença de potencial. O eletrólito sólido polimérico não tem a presença de solvente e o transporte iônico é devido aos processos de relaxação local de cadeia polimérica. Este transporte é considerado como uma combinação de movimentos dos íons acoplados aos movimentos locais dos segmentos poliméricos e transições inter e intracadeias poliméricas entre os sítios com íons coordenados.

Os eletrólitos poliméricos foram descobertos nos anos 70 por P.V. Wright, M. Armand e colaboradores⁽³⁾, Bruce⁽¹³⁾, Julien⁽¹²⁾ e Gray⁽¹¹⁾, onde investigaram as propriedades físico-químicas destes materiais, assim como a descrição de algumas de suas aplicações.

Os grupos que mais tem se destacado no estudo de eletrólitos poliméricos compósitos são da Universidade *La Sapienza* de Roma (Dr. F. Croce e B. Scrosati), da Universidade de Warsóvia, Polônia (Dr. W. Wieczorek) e da Universidade de Dayton, EUA (Dr. B. Kumar). Em particular, nos estudos de ressonância magnética, destacam-se as contribuições dos grupos das Universidade de Pavia (Dr. P. Mustarelli e A. Magistris), Grenoble (Dr. Claude Berthier), New York (Dr. S.G. Greenbaum), Tel-Aviv (Dra. Golodnitsky), Monash, na Australia (Dra. Maria Forsyth e Dr. D. MacFarlane) e nosso Grupo em São Carlos (Drs. J. P. Donoso e C. J. Magon, IFSC-USP, Dra. A. Pawlicka, IQSC - USP e Dr. E. C. Pereira, DQ - UFSCar).

A seguir, faremos uma revisão dos principais resultados dos estudos publicados nestes materiais.

O grupo da Universidade de Varsóvia, liderado pelo Dr. W. Wieczorek, pesquisam eletrólitos poliméricos compósitos desde 1988. Seus primeiros trabalhos se concentraram nos compósitos formado entre os eletrólitos poliméricos POE:NaI e POE:NaSCN, e partículas de *Nasicon* ou de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.⁽²⁷⁻³³⁾ De 1996 a 2001 eles estudaram a condutividade de uma série de compósitos e analisaram os resultados em termos do caráter ácido:base do polímero e das partículas⁽³⁴⁻⁴²⁾.

Os pesquisadores da Universidade *La Sapienza* de Roma, publicaram na revista *Nature* uma serie de artigos sobre eletrólitos poliméricos. Em 1998 foi publicado um dos trabalhos mais importantes sobre estes materiais, destacando a sua importância na tecnologia de baterias de lítio⁽⁴³⁾. Em 1991 foi publicado um dos trabalhos pioneiros

sobre as propriedades de transporte nos eletrólitos poliméricos⁴⁴. Podemos ainda citar, na revista *Nature*, outras publicações de grande importância sobre os eletrólitos poliméricos como o trabalho de Ligtford⁴⁸, McGlashan⁴⁹, McFarlane⁵⁰, Tarascon², Mao⁵² e Gadjourova⁵¹.

Os pesquisadores da Universidade de Dayton, Estados Unidos, também deram uma importante contribuição na compreensão destes materiais através dos extensos estudos realizados nos compósitos formados por PEO:LiBF₄ e nanopartículas de TiO₂, ZrO e MgO utilizando as técnicas de condutividade e calorimetria diferencial⁴⁵⁻⁴⁷.

Com relação aos estudos de ressonância magnética, em 1998, os pesquisadores da Universidade de New York, Y. Dai e S. G. Greembaun publicaram dois trabalhos sobre o PEO₃:LiI + Al₂O₃^{53, 54}. Em 2001 estes pesquisadores publicaram as primeiras medidas diretas de coeficientes de difusão iônica em eletrólitos poliméricos compósitos preparados com nano-partículas de TiO₂ e Al₂O₃, realizadas com o método de RMN de gradientes pulsados^{55, 5)}.

Os pesquisadores da Universidade de Pavia publicaram em 1998 seus resultados dos estudos de XRD, DSC, condutividade e RMN de alta resolução (¹³C) nos compósitos POE-Li₂O-3B₂O₃⁵⁷. Este grupo publicou ainda um estudo de RMN (⁷Li) nos mesmos compósitos e concluíram que a dinâmica de spin é fortemente afetada pelas partículas^(58, 59).

O grupo da Universidade de Monash (Austrália), estuda o efeito da inclusão de nanopartículas em eletrólitos poliméricos desde 1999 utilizando as técnicas de RMN, espectroscopia Raman e espectroscopia de aniquilação positrônica (PALS)^{60, 61}.

Mencionamos finalmente, dois trabalhos, o de Johansson, Ratner e Shriver sobre a influência de partículas de óxidos inorgânicas em eletrólitos poliméricos utilizando espectroscopia Raman e medidas de calorimetria diferencial e condutividade⁶² e o de

simulação por dinâmica molecular do composto formado pelo eletrólito polimérico amorfo PEO:LiBF₄ e nanopartículas de Al₂O₃ ⁶³.

Especificamente em relação a influência de umidade sobre as propriedades de eletrólitos poliméricos, podemos destacar os trabalhos dos pesquisadores da Universidade de Southampton (Grã Bretanha) que estudaram a absorção de água no eletrólito polimérico amorfo PEO:LiClO₄ utilizando microbalança de quartzo e observaram que esse sistema é muito higroscópico, absorvendo 1 molécula de água por íon lítio a temperatura ambiente quando a umidade ambiente é maior que 10% ⁽⁷¹⁾. Donoso e colaboradores também estudaram o efeito da hidratação nestes materiais utilizando as técnicas de DSC e RMN⁽¹⁵⁾. Por outra parte, Srivastava e Chandra estudaram o efeito da umidade em eletrólitos poliméricos obtidos da complexação de NH₄SCN com succinato de polietileno (PESc) e observaram variações na condutividade de cerca de 4 ordens de grandeza quando a umidade relativa mudava de 22% a 77% ⁽⁷³⁾.

Os pesquisadores da Unicamp analisaram blendas de copolímeros de epíclorohidrina com poli(óxido de etileno) e óxido de etileno e observaram um aumento nos valores de condutividade em função de diferentes umidades relativas do ar, nas quais as amostras foram acondicionadas. Os dois sistemas apresentam também diferentes resultados, sendo que nas amostras contendo poli(óxido de etileno) o aumento é exponencial, enquanto o sistema contendo monômero, óxido de etileno o aumento é linear até o valor de 80% de umidade ^(72, 74, 75).

No Grupo de Ressonância Magnética do IFSC-USP São Carlos, os estudos em eletrólitos poliméricos são desenvolvidos desde 1989. Durante estes anos foram publicados dez artigos em revistas de circulação internacional e foram defendidas quatro teses de doutorado e três dissertações de mestrado envolvendo estes materiais.

Os primeiros trabalhos foram realizados com eletrólitos formados pelos polieter poli(óxido de etileno) POE, e sais de lítio (LiClO_4 e LiBF_4), e tinham como objetivo estudar as propriedades estruturais e dinâmicas das cadeias poliméricas (através da RMN do ^1H), do cátion (RMN do ^7Li) e do ânion (RMN do ^{19}F). Em 1992, foi defendida a primeira tese de doutorado⁽¹⁴⁾ e em 1993 foi publicado um trabalho sobre os mecanismos de relaxação nestes eletrólitos⁽¹⁶⁾. Nos anos seguintes foram realizados outros trabalhos: i) nos eletrólitos formados por poli(óxido de propileno) (PPO) e sais de lítio, com o objetivo de estudar a diferença de mobilidade com relação aos complexos de POE; ii) nos eletrólitos amorfos $\text{POE}_3\text{LiClO}_4$ e $\text{POE}_{6,7}\text{LiBF}_4$ com o objetivo de estudar os efeitos da umidade⁽²⁹⁾; iii) no eletrólito formado por POE e o sal $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ com o objetivo de estudar a coordenação do íon Cu^{2+} , usando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)^(15, 26).

Em 1996 iniciou-se uma nova série de estudos envolvendo as técnicas de RMN, RPE e impedância complexa nos compósitos formados pelo eletrólito POE-LiClO_4 e partículas de *Carbon Black*⁽¹⁷⁻¹⁹⁾. Parte destes resultados constam de uma tese de doutorado⁽³²⁾.

Em 1999, em colaboração com o Dr. Ernesto C. Pereira, (LIEC-UFSCar), foi iniciado um novo estudo investigando desta vez eletrólitos poliméricos compósitos Li

No mesmo ano, em 1999, iniciou-se os estudos de condutividade e RMN dos eletrólitos poliméricos baseados em polímeros naturais de hidroxietil celulose (HEC) e diisocianato de polióxido de etileno (DPEO) [ou de HEC e diisocianato de polióxido de propileno (DPPO)] complexados com sal de Lítio (LiClO_4) em colaboração com a pesquisadora Dra. A. J. Pawlicka do IQSC-USP⁽⁶⁴⁻⁶⁶⁾. Os resultados de RMN do ^1H e do ^7Li indicam que o íon lítio possui alta mobilidade além de haver uma predominância

da fase amorfa, a qual é um comportamento singular já que os eletrólitos poliméricos com base no PEO são geralmente semicristalinos^(67, 68).

Dando continuidade a estes estudos investigaram-se dois eletrólitos sólidos poliméricos: o primeiro formado por um amido rico em amilopectina, um sal de lítio e um plastificante (glicerol) e o segundo formado pela hidroxietil celulose (HEC), sal de lítio e o plastificante glicerol. Estas composições proporcionaram sistemas com temperaturas de transição vítrea mais baixas e alta mobilidade iônica^(69, 70).

Os resultados destes últimos estudos foram apresentados nas conferências internacionais *Macromolecules'99 Polymer in the New Millenium* (Grã Bretanha, Setembro 1999), *7th International Symposium on Polymer Electrolytes* (Australia, Agosto 2000), *6th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials* (Recife, março 2001) e na *8th International Symposium on Polymer Electrolytes* (Santa Fe, USA, 2002), e foram publicados nas revistas *Polymer International*⁽²⁴⁾, e na *Eletrochimica Acta*^(23, 25).

Esta breve revisão bibliográfica mostra que o debate e os esforços na área de eletrólitos poliméricos tem se intensificado nos últimos anos. O fato é que estes materiais apresentam condutividades suficientemente altas para torná-los de interesse em aplicações em baterias e em dispositivos eletrocromicos. No entanto, uma das dificuldades que têm complicado sua utilização em condições reais de temperatura e umidade ambiente é a falta de conhecimento sobre a influência da umidade sobre a complexação do cátion, sobre a mobilidade das cadeias poliméricas e sobre os mecanismos de transporte iônico.

1.2 - Polímero Natural – AGL

Com a finalidade de se obter eletrólitos sólidos de baixo custo, foi proposto por Gandini et al ^(76,77) um novo tipo de eletrólito sólido polimérico baseado em polímeros naturais. A maior parte das amostras estudadas foram filmes transparentes de hidroxietil celulose (HEC) enxertada com diisocianatos de poli(óxido de etileno) ^(78,79) e contendo o sal de lítio (LiClO_4). Estes eletrólitos sólidos poliméricos apresentaram uma condutividade iônica de aproximadamente $2,08 \times 10^{-5}$ à 40°C e $8,8 \times 10^{-4}$ S/cm à 60°C ⁵.

O amido como a celulose é um polímero natural muito interessante, devido a sua rica variedade na natureza e também por se obtido de fontes renováveis. O amido é uma mistura de dois polímeros: sendo um linear (amilose), figura 1.2, e o outro ramificado (amilopectina), figura 1.3. A estrutura química do amido é muito parecida com a celulose, logo ele também pode ser modificado química e fisicamente, através, por exemplo, da plastificação com água ou glicerol ⁽⁸²⁻⁸⁴⁾.

Figura 1.2 - Estrutura química da amilose ⁴.

Figura 1.3 - Estrutura química e representação da amilopectina ⁴.

A relação dos dois compostos no amido, mencionados anteriormente (amilose e amilopectina), depende da sua origem, entretanto quase sempre há predominância de amilopectina, que corresponde a 70-85% de sua massa total ^(86,88).

O amido constitui uma porção significativa da dieta humana. Ele é o componente principal da maioria das sementes, tubérculos e raízes. É produzido comercialmente de milho, trigo, arroz, tapioca, batata, e outras fontes. A maior parte do amido consumido no mundo, é produzido do milho, em que é comparativamente barato e abundante.

O amido é extraído através da moagem dos cereais com água, filtragem, centrifugação e secagem. Obtendo-se assim grânulos semicristalinos, cujo formato e tamanho depende da matéria prima utilizada para a sua obtenção.

Aproximadamente, 27% do amido produzido é usado na indústria não-alimentícia, como indústria têxtil, empacotamento e papel.

Pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), um plastificante é definido como sendo uma substância incorporada em um material para aumentar sua flexibilidade e manuseio. Um plastificante pode diminuir o ponto de fusão, abaixar a temperatura de transição vítrea (T_g) e diminuir a cristalinidade do material ao qual foi incorporado. A maioria dos plastificantes são líquidos de baixa volatilidade e viscosidade.

O processo de incorporação do plastificante em um sistema polimérico chama-se plastificação, onde a etapa mais difícil deste processo a escolha do plastificante.

Compatibilidade, permanência e envelhecimento, são as principais considerações para a seleção de um plastificante aplicado na modificação das propriedades de um sistema polimérico. O plastificante deve ser capaz de se misturar de maneira uniforme e homogênea e permanecer misturado quando resfriado e à temperatura ambiente, ao longo da vida útil do plástico ⁽⁹⁰⁾.

Os plastificantes agem como lubrificantes entre as cadeias, fazendo com que diminua a interação entre elas o que leva a diminuição da cristalinidade e aumento ao mesmo de tempo da sua flexibilidade.

A escolha de um bom plastificante para o amido, depende de algumas variáveis para que este possa ser utilizado com sucesso como eletrólito sólido. Para obter a formação de um bom filme e para que este apresente um ótimo valor de condutividade iônica, a escolha do plastificante se torna fundamental, posto que um plastificante com alta constante dielétrica e baixa viscosidade é de certa forma um bom pré-requisito para que esta substância seja utilizada.

Com a incorporação do plastificante no amido granular se obtém os materiais termoplásticos, que fundem abaixo da temperatura de sua decomposição, além de constituírem materiais inteiramente biodegradáveis. Estes materiais são usados, industrialmente, para a fabricação de produtos como: cápsulas para remédios, sacos de lixo, potes para flores, ossos artificiais como brinquedos para cachorros entre outros itens.

A adição do plastificante no amido além de reduzir sua cristalinidade reduz também à temperatura de transição vítrea, parâmetros estes muito importantes para obter um eletrólito sólido polimérico ⁽⁸⁵⁾.

O amido plastificado, contudo é susceptível a mudança estrutural e nas suas propriedades devido à ação do tempo e umidade. Este processo é chamado de retro-gradação e denomina uma reorganização irreversível das moléculas do amido devido à influência da umidade em estruturas mais ordenadas, provocando uma organização denominada cristalização. De modo geral considera-se que o plastificante atue diminuindo o número de ligações cruzadas entre as cadeias do amido, e conseqüentemente diminuindo a taxa de retro-gradação ⁽⁹¹⁾.

A redução da cristalinidade, o aumento da movimentação das cadeias poliméricas, bem como a presença de sais inorgânicos, são identificados como importantes parâmetros na obtenção da condutividade iônica. A escolha do plastificante é feita com base nas substâncias que apresentam baixa massa molar, com o objetivo de separar as cargas que estão complexadas ao polímero e promover a dissociação do sal, tornando o sistema com propriedades de condução iônica.

Recentemente, um novo eletrólito sólido polimérico foi obtido por Dragunski D.C. e Pawlicka A. ^(86,87) a partir da amilopectina plastificada com glicerol e contendo sal de lítio (LiClO_4). Os resultados de DSC obtidos deste eletrólito identificaram que a T_g possui menor valor (-60°C), quando a razão $[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$ e com porcentagem em massa de glicerol de 30%. Segundo Dragunski, aumentando a quantidade de glicerol, a condutividade iônica aumenta, ou seja, o glicerol está favorecendo a solvatação do íon Li^+ . Entretanto, foi observado que acima de 35% em massa de glicerol a amostra se torna um gel, perdendo sua característica de filme, por esta razão, decidiu-se pela porcentagem de 30% de glicerol. Análises de Raio-X, mostraram que o eletrólito é predominantemente amorfo. Os resultados das medidas de condutividade A.C., mostraram um valor em torno de $\sigma = 5,05 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, em temperatura ambiente. Desta

forma pode se constatar que o amido plastificado é um bom candidato para ser usado na preparação de novos eletrólitos sólidos poliméricos.

Portanto, neste trabalho estão sendo apresentados os estudos feitos com filmes de amido rico em amilopectina plastificados com glicerol e contendo o sal LiClO_4 , com a finalidade de analisar a influência da água nos eletrólitos sólidos poliméricos.

A seguir apresentaremos as aplicações tecnológicas que envolvem este material.

1.3 - Aplicações Tecnológicas

1.3.1 - Baterias

Podemos definir baterias como uma ou mais pilhas eletroquímicas usadas como fonte de energia elétrica.

Baterias de polímeros com lítio poderão futuramente ser utilizadas não somente para dispositivos eletrônicos portáteis, mas também em veículos elétricos, pois combinam alta densidade de energia do lítio, com o custo do processamento e flexibilidade geométrica do polímero⁽⁹⁷⁾.

Figura 1.4 – Esquema da bateria de lítio ^(4,8,11).

Utilizadas em sistemas recarregáveis ou não, as baterias baseadas em lítio operam em voltagem mais alta e fornecem mais eletricidade que outras baterias de mesmo tamanho e peso. A figura 1.4 representa esquematicamente uma bateria de lítio composta por um ânodo de carbono e lítio metálico. O cátodo é formado por eletrodo constituído geralmente de óxido de vanádio ou manganês e um eletrólito que é uma solução contendo sal de lítio dissolvido em solvente orgânico ou em uma matriz polimérica.

Durante a descarga da célula, o lítio é oxidado, no ânodo segundo a equação redox: $\text{Li}^0 \rightarrow \text{Li}^+ + 1\text{e}^-$; enquanto que os cátions Li^+ depositam-se no cátodo. A reação inversa ocorre durante a recarga da bateria. Devido à alta reatividade do lítio metálico, muitos fabricantes não produzem baterias de alta densidade de carga com eletrólitos líquidos ou em forma de gel. Como alternativa podem ser utilizados eletrólitos sólidos poliméricos ou cerâmicos do tipo ormolitas⁽⁹⁴⁾. A utilização do eletrólito polimérico é favorecida porque a flexibilidade dos filmes confere melhor contato com os eletrodos durante a operação da bateria^(95,96).

1.3.2 - Janelas Eletrocrômicas

Janelas eletrocrômicas são sistemas que mudam sua coloração com aplicação de diferencial de potencial ou corrente elétrica. São também, conhecidas como janelas inteligentes.

Estas janelas têm importantes aplicações na arquitetura. Onde podem ajustar a entrada de radiação luminosa e energia solar, através das vidraças de edifícios. Desta maneira, os ambientes além de ficarem com uma luminosidade agradável, há um menor

consumo de energia elétrica gasto por lâmpadas e ar-condicionado, para manter a luminosidade e temperatura adequada, pois estas janelas filtram os raios do infravermelho próximo, responsáveis pelo aquecimento^(92,98).

Figura 1.5 - Esquema de janela eletrocromica. 1. e 7. Vidro 2. e 6. Condutor elétrico transparente 3. Reservatório de íons 4. Eletrólito 5. filme eletrocromico.

Os dispositivos eletrocromicos apresentam a estrutura de sanduiche, composta por filmes finos (por exemplo: WO_3 e Nb_2O_5) que mudam sua coloração conforme a aplicação de potencial elétrico nos seus condutores eletrônicos. São formados por cinco filmes finos depositados sobre dois substratos de vidro figura 1.5. O dispositivo é constituído de dois condutores eletrônica, usualmente feitos de óxido de estanho dopado com índio ITO; um filme fino eletrocromico; eletrólito (condutor iônico), como exemplo deste eletrólito polimérico, podemos citar o material estudado neste trabalho; e um reservatório de íons de lítio ou hidrogênio. O fenômeno de mudança de coloração está ligado à inserção de íons de lítio (Li^+) ou hidrogênio (H^+) que vêm da camada de eletrólito para a camada de filme eletrocromico, geralmente formado por óxidos de tungstênio, nióbio ou vanádio e elétrons do eletrodo. No caso, por exemplo, de óxidos de tungstênio e nióbio ocorre uma brusca mudança de coloração, passando de quase transparentes (transmissão de 80%) para azul-escuro (transmissão de 10%).

Devido à aplicação de potencial ou corrente elétrica, os dispositivos eletrocromicos adquirem uma determinada coloração. Na ausência de potencial ou corrente elétrica, estes dispositivos são incolores. As colorações obtidas com os vidros eletrocromicos, quando ativados, são azul, verde, amarelo e cinza.

Figura 1.6 – Esquema de funcionamento de uma janela eletrocromica^{4, 8}.

A camada eletrocromica muda de cor de maneira persistente, mas reversível, por meio de uma reação eletroquímica, conhecida como eletrocromismo, ou seja, é a mudança visível e reversível na transmitância e/ou reflectância associada a uma reação de oxidação/redução, eletroquimicamente induzida. A mudança de cor normalmente ocorre entre um estado transparente e um estado colorido, ou entre dois estados coloridos.^(4, 8)

O eletrodo eletrocromico pode trabalhar tanto no modo de transmissão como no de reflexão, e é constituído por um vidro condutor transparente sobre o qual ocorre deposição/dissolução ou oxidação/redução do material eletrocromico^(4, 8-10).

O contra eletrodo pode ser qualquer material que proporcione uma reação eletroquímica reversível, normalmente é um vidro condutor transparente (ITO – óxido

de indico e estanho ou FTO – óxido de estanho com flúor) sobre o qual é depositado um filme fino, por exemplo, CeO_2 ou $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ que permanece transparente em ambas as formas redox. Este contra eletrodo possui algumas limitações ópticas ele pode ser transparente ou eletrocromico em um modo complementar ao eletrodo eletrocromico primário.

Os vidros eletrocromicos possuem memória, ou seja, com a aplicação de 1 a 5 volts obtemos a mudança de coloração do vidro. Para que o vidro volte a ficar novamente incolor basta inverter a polaridade dos eletrodos. O tempo de memória implica no período em que o vidro eletrocromico permanecer colorido depois de encerrada a aplicação de voltagem. Este período pode ser muito longo, atingindo de 12 a 24 horas, o que é conveniente para as fachadas, pois o sistema pode permanecer ativado durante o período do dia que for necessário.

1.4 - Referências

- 1- MEYER, W.H.; Polymer electrolytes for lithium-ion batteries, *Advanced Materials* v 10, p 439, 1998.
- 2 - TARASCON J. M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* v 414, p 359, 2001.
- 3 - WRIGHT P.V., Br. *Polym. J.* 1975, 7, 319.
- 4 - D.C. DRAGUNSKI Tese apresentada no Instituto de química de São Carlos – IQSC - USP, em 2003.
- 5 - A.M. REGIANI Tese apresentada no Instituto de química de São Carlos – IQSC - USP, em 2000.
- 6 - ALBINSSON, I. *Solid State Ionics*, 1995, 78, 191-198
- 7 - FELTRE RICARDO Fundamentos da química, Editora Moderna.
- 8 - G.O. MACHADO tese apresentada no Instituto de física de São Carlos – IFSC – USP em 2004.
- 9 - AVELLANEDA C.O., PAWLICKA A. Preparation of transparent CeO₂ –TiO₂ coatings for electrochromic devices. *Thin solid films*, v 335, n. 1-2, p 245-248, 1998.
- 10 - AVELLANEDA C.O, AEGERTER, M.A.; PAWLICKA A. Characterization of Nb₂O₅ thin films with electrochromic properties. *Química Nova*, v 21, n 3, p 365 367, 1998.
- 11 - F.M. GRAY, *Solid Polymer Electrolytes* (VCH Publisher, 1991)
- 12 - C JULIEN, G.A NAZRI, *Solid State Batteries*. Kluwer (1994)
- 13 - P.G. BRUCE (editor) *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press (1995)
- 14 - M.G. CAVALCANTE, *Caracterização de condutores iônicos de tipo polimérico por RMN e outras técnicas. Estudo do efeito da umidade. Sensores*. Tese de Doutorado. Orientador: J.P. Donoso IFQSC/USP (1992)
- 15 - J.P. DONOSO, M.G. CAVALCANTE, T.J. BONAGAMBA, OR. NASCIMENTO, H. PANEPUCCI, *Electrochimica Acta* 40, 2357 (1995)
- 16 - J.P. DONOSO, T. BONAGAMBA, H. PANEPUCCI, L.N. OLIVEIRA, et al *J. Chem Phys* 98, 10026 (1993)

- 17 - R.W.A. FRANCO, P. DONOSO, C. MAGON et al **Solid State Ionics** 113-115, 149-160 (1998)
- 18 - R.W.A. FRANCO. *Estudo, por técnicas de ressonância magnética (RPE e RMN) de vidros e de compósitos entre eletrólitos poliméricos e carbon black*. Tese Doutorado. Orientador: J.P. Donoso (1999)
- 19 - R.W.A. FRANCO, J.P. DONOSO, C.J. MAGON, J.M. PERNAUT, **Solid State Ionics** 136, 1181 (2000)
- 20 - AC. BLOISE, CC TAMBELLI, RWA FRANCO, JP DONOSO, CJ MAGON, MF SOUZA, AV ROSARIO, EC PEREIRA, **Electrochimica Acta** 46, 1571 (2001)
- 21 - AC. BLOISE, JP DONOSO, CJ MAGON, MF SOUZA, AV ROSARIO, EC PEREIRA, **Electrochimica Acta** 48, 2239 (2003)
- 22 - C.C. TAMBELLI, AC. BLOISE, AV. ROSARIO, E.C. PEREIRA, C.J. MAGON, J.P. DONOSO, **Electrochimica Acta** 47, 1677 (2002)
- 23 - C. E. TAMBELLI, J.P. DONOSO, A .M. REGIANI, A. PAWLICKA, A. GANDINI, J.F. LENEST, **Electrochimica Acta** 46, 1665 (2001)
- 24 - A.M. REGIANI, C.E. TAMBELLI, A. PAWLICKA, A.A. CURVELO, A. GANDINI, J.F. LENEST, J.P. DONOSO, **Polymer International** 49, 960 (2000)
- 25 - L.V.S. LOPES, D.C. DRAGUNSKI, A. PAWLICKA, J.P. DONOSO, **Electrochimica Acta** 48, 2021 (2003)
- 26 - PEDRO LUIZ FRARE JR. *Estudo de condutores iônicos vítreos e poliméricos por ressonância magnética nuclear*. Tese de doutorado Orientador J. P. Donoso (1996).
- 27 - J. PLOCHARSKI W. WIECZOREK, **Solid State Ionics** 28/30, 979 1998.
- 28 - J. PRZYLUSKI W. WIECZOREK, **Solid State Ionics** 36, 165, 1989.
- 29 - J. PLOCHARSKI W. WIECZOREK J. PRZYLUSKI K. **Such Applied Physics A**. 49, 55, 1989.
- 30 - W. WIECZOREK, K. SUCH SH. CHUNG, JR. STEVENS, **J Phys Chem**. 98, 9047, 1994
- 31 - W. WIECZOREK, K. SUCH, Z. FLORJANCYK, JR. STEVENS. **J Phys Chem**. 98, 6840, 1994
- 32 - W. WIECZOREK, M. SIEKIERSKI, **J. applied Physics** 76, 2220, 1994
- 33 - J. PRZYLUSKI, , M. SIEKIERSKI, W. WIECZOREK **Electrochinico Acta** 40, 7 2101, 1995

- 34 - WIECZOREK, W., STEVENS, J.R., FLORJANCZYK Z., **Solid State Ionics** 85 67 (1996)
- 35 - WIECZOREK W., ZALEWSKA A., RADUCHA D., FLORJANCZYK Z., Stevens J.R., **J. Phys. Chem. B**, 102, 352 (1998)
- 36 - WIECZOREK W., RADUCHA D., ZALEWSKA A., STEVENS J.R., **J. Phys. Chem. B**, 102, 8725 (1998)
- 37 - S.G. GREENBAUM, S.H. CHUNG, Y. WANG, X. GUO, L. PERSI, S. PANERO, F. CROCE, B. SCROSATI, Proceedings 7th International Symposium on Polymer Electrolytes, Noosa, Australia, (August 2000)
- 38 - WIECZOREK, W., STEVENS, J.R., **J. Phys. Chem B** 101, 1529 (1997)
- 39 - MARCINEK M., BAC A, LIPKA P., ZALEWSKA A, ZUKOWSKA G., BORKOWSKA R, WIECZOREK W., **J. Phys. Chem. B** 104, 11088 (2000)
- 40 - SWIERCZYNSKY D., ZALEWSKA A, WIECZOREK W., **Chem. Mater.** 13 (5) 1560 (2001)
- 41 - BORKOWSKA R. REDA A, ZALEWSKA A, WIECZOREK W., **Electrochimica Acta** 46, (10-11) 1737 (2001)
- 42 - MARCINEK M, ZALEWSKA A, ZUKOWSKA G, WIECZOREK W., **Solid State Ionics** 136, 1175 (2000)
- 43 - CROCE F., APPETECCHI G.B., SCROSSATI B., *Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries*, **Nature** 394, 456, July/30 (1998).
- 44 - CAPUANO F., CROCE F., SCROSATI B., **J. Electrochem. Soc.** 138 1918 (1991)
- 45 - B. KUMAR, L.G. SCANLON, **Solid State Ionics** 124, 239 (1999)
- 46 - B. KUMAR, L.G. SCANLON, R. MARSH, R. MASON, R. HIGGINS, R. BALDWIN, **Electrichimica Acta** 46, 1515 (2001)
- 47 - B. KUMAR, L.G. SCANLON, R.J. SPRY *Jornal of Power Sources* 96, 337 (2001)
- 48 - P. LIGHTFOOD, M. A. MEHTA, P. G. BRUCE Crystal Structure of the Polymer Electrolyte Poly(ethylene oxide)₃: LiCF₃SO₃. **Nature** v 262, p 883- 885 (1993).
- 49 - S. GRAHARN, MCGLASHAN, Y. G. ANDREEV, P. G. BRUCE. Structure of the polymer electrolyte Poly(ethylene oxide)₆: LiAsF₆. **Nature** v 398, p 792-794 (1999).
- 50 - R. DOUGLAS, MCFARLANE, JUNHUA HUANG, MARIA FORSYTH.. Lithium-doped plastic crystal electrolytes exhibiting fast ion conduction for secondary batteries. **Nature** v 402, p 792-794)1999).

- 51 - Z. GADJOUROVA, Y. G. ANDREEV, D. P. TUNSFALL, P. G. BRUCE. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes. **Nature** v 412, p 520-523 (2001).
- 52 - G. MAO, R. FERNANDEZ PEREA, W. S. HOWELLS, D. L. PRICE, MARIA-LOUISE SABOUNGI. Relaxation in polymer electrolytes on the nanosecond timescale. **Nature** v 405, p 163-165 (2000).
- 53 - DAI Y., GREENBAUM S., GOLODNITSKY D., ARDEL G., STRAUSS E., PELED E., ROSENBERG YU., **Solid State Ionics**, 106, 25 (1998)
- 54 - DAI Y., WANG Y., GREENBAUM S., BAJUE S.A., GOLODNITSKY D., ARDEL G., STRAUSS E., PELED E., **Electrochimica Acta**, 43, 1557 (1998)
- 55 - CHUNG SH, WANG Y, PERSI L., CROCE F., GREENBAUM SG., SCROSATI B., PLICHTA E., **J. Power Sources** 97-98, 644 (2001)
- 56 - CHUNG SH, WANG Y, GREENBAUM SG, MARCINEK M, PERSI L., CROCE F., WIECZOREK W., SCROSATI B., **J. Phys.: Condens. Matter** 13, 11763 (2001)
- 57 - QUARTARONE E., MUSTARELLI P., TOMASI C., MAGISTRIS A. **J. Phys. Chem. B** 102 (1998) 9610
- 58 - MUSTARELLI P., CAPIGLIA C., QUARTARONE E., TOMASI C., FERLONI P., LINATI L., **Physical Review B** 60, 7228 (1999)
- 59 - QUARTARONE E., MUSTARELLI P., MAGISTRIS A., **Solid State Ionics**, 110, 1 (1998)
- 60 - BEST A.S., FERRY A., MACFARLANE D.R., FORSYTH M. **Solid State Ionics** 126 (1999) 269
- 61 - FORSYTH M., MACFARLANE DR, BEST A, ADEBAHR J., JACOBSON P., HILL AJ, **Solid State Ionics** 147, 203 (2002)
- 62 - P. JOHANSSON, M.A RATNER, D.F. SHRIVER, **J. Phys. Chem. B** 105 (37) 9016 (2001)
- 63 - KASEMAGI H., KLINTENBERG M., AABLOO A, THOMAS JO., **Solid State Ionics** 147, 367 (2002)
- 64 - SCHOENENBERGER C., LENEST J.F., GANDINI A. **Electrochim. Acta** 40, 2281 (1995)
- 65 - TREJO-O'REILLY, J.A., CAVAILLE J.Y., GANDINI A., **Cellulose** 4, 305 (1997)
- 66 - HON, D.N.S., **Cellulose**, 1, 1 (1994)

- 67 - A.M. REGIANI, C.E. TAMBELLI, A. PAWLICKA, A.A. CURVELO, A. GANDINI, J.F. LENEST, J.P. DONOSO. *DSC and NMR characterization of hydroxyethylcellulose / polyether films* **Polymer International** 49, 960 (2000)
- 68 - C.E. TAMBELLI, J.P. DONOSO, A. M. REGIANI, A. PAWLICKA, A. GANDINI, J.-F. LENEST *NMR and conductivity study of HEC/Polyether based polymer electrolytes* **Electrochimica Acta** 46, 1665–1672 (2001)
- 69 - L.V.S. LOPES, D.C. DRAGUNSKI, A. PAWLICKA, J.P. DONOSO, *Nuclear Magnetic resonance and conductivity study of starch based polymer electrolytes*, submetido para **Electrochimica Acta**.
- 70 - LEANDRO LOPES, *Estudo por Ressonância Magnética Nuclear de eletrólitos poliméricos baseados em amilopectina e perclorato de lítio*, Dissertação de Mestrado, orientador: J.P. Donoso (2001).
- 71 - LOPES, L.S.; MACHADO, G. O.; PAWLICKA, A. Nuclear magnetic resonance and conductivity study of hydroxyethylcellulose based polymer gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.50, n.19, p. 3978-3984, 2005.
- 72 - A.F. NOGUEIRA, M.A.S. SPINACÉ, W.A. GAZOTTI, E.M. GIROTTI, M.A. DE PAOLI, **Solid State Ionics** 140, 327 (2001)
- 73 - N. SHIVASTAVA, S. CHANDRA, **Physica Statu Solidi A** 163, 313 (1997)
- 74 - W.A. GAZOTTI, G. CASALBORE-MICELI, A. GERI, M.A. DE PAOLI, **Advanced Materials** 10, 60 (1998)
- 75 - W.A. GAZOTTI, M.A.S. SPINACÉ, E.M. GIROTTI, M.A. DE PAOLI. **Solid State Ionics** 130, 281 (2000)
- 76 - SCHOENENBERGE C., LE NEST J.-F, GANDINI A., **ELECTROCHIMICA ACTA**, 40 (1995) 2281
- 77 - MORALES P. V., LE NEST J.-F, GANDINI A., **ELECTROCHIMICA ACTA**, 43 (1998) 1275.
- 78 - REGIANI A.M., CURVELO A.A.S., GANDINI A. Pawlicka A., **MOLEC. CRYST. LIQ. CRIST.**, 353 (2000) 181.
- 79 - PAWLICKA A., DONOSO J.P., REGIANI A.M., GANDINI A., Le Nest J.-F., Tambelli C. E., **ELECTROCHIMICA ACTA** 2001.
- 80 - REGIANI A.M., TAMBELLI C. E., CURVELO A.A.S., GANDINI A. PAWLICKA A., DONOSO J.P., LE NEST J.-F. **POLYMER INTERNATIONAL**, 49, (2000) 960.

- 81 - DRAGUNSKI D.C., PAWLICKA A. **MATERIALS RESEARCH**, 4, 2, (2001) 77-81.
- 82 - LORCKS JURGEN. **POLYMER DEGRADATION AND STABILITY**, 59 (1998) 245-249.
- 83 - HULLEMAN S.H.D., JANSSEN F.H.P., FEIL H. **POLYMER**, 39, 10 (1998), 2043-2048.
- 84 - WESTLING A.R., STADING M., HERMANSSON A.M., GATENHOLM P. **CARBOHYDRATE POLYMERS**, 36 (1998) 217-224.
- 85 - RINDLAV A., HULLEMAN S.H.D., GATENHOLM P, **CARBOHYDRATE POLYMER**, 34 (1997) 25-30.
- 86 - DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Starch based solid polymeric electrolytes. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** V. 374, p.561-568, 2002.
- 87 - PAWLICKA A., DRAGUNSKI D.C., AVELLANEDA C.O. **MOLECULAR LOW DIMENSIONAL and NANOSTRUCTURED MATERIALS for ADVANCED APPLICATIONS**, A.Graja, F. Kajzar e B. Bulke eds, Kluwer Academic Publishers. (2002), 255-258
- 88 - GALLIARD, T. **Starch: Properties end Potentials**. Nova York, John Wiley & Sons, 1987. v.13, 151p.
- 89 - ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química Orgânica**. Trad. De Ricardo Bicca de Alencastro. 2 ed. Rio de Janeiro, Guanabara koogan, 1976, 961p.
- 90 - WANG, F.C.Y. Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatografy. I-Plasticizers. **Journal of chromatografy A**. v.883, p.199-210, 2000.
- 91 - SMITS, A. L. M.; WUBBENHORST, M.; KRUISKAMP, P.H.; SOEST, J. J. G.; VLIEGENT HART, J.F.G.; TURNHOUT, J. V. **Journal of Physical Chemistry B**. v.105, n.24, p. 5630-5636, 2001.
- 92 - PAWLICKA, AGNIESZKA Maule. **Desenvolvimento de dispositivos eletrocrômicos**. São Carlos, 2001. 74p.Tese (Livre Docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 93 - RODRIGUES D. Dissertação de mestrado **Influência da Umidade as medidas de Condutividade Iônica de Eletrólitos Sólidos Poliméricos obtidos de Amido Plastificado** – IQSC – USP, São Carlos 2003.
- 94 - DAHMOUCHE, K. et al. **Electrochemical Society**, 1996, 103, 1, 6-12.
- 95 - SÁNCHEZ, J.Y. et al. **Macromolecular Symposium**, 1997, 114, 85-95.

- 96 - APPETECCHI, G.B., et al. **Journal of the Electrochemical Society**, 1996, 103, 1, 6-12.
- 97 - SCROSATI B. (Ed.), **Applications of Electroactive Polymers**, 315. Chapman and Hall, London, 1983.
- 98 - GRANQVIST C. G. et al. **Solar Energy**. 1998, 63, 4, 199–216.

Capítulo 2 – Princípios Básicos das Técnicas Experimentais

2.1 - Condutividade A.C.

A espectroscopia de impedância complexa é a mais importante técnica para a determinação das propriedades elétricas em eletrólitos sólidos poliméricos⁵. Os dados obtidos pela técnica de corrente alternada (C.A.), levam a informações não somente sobre a migração de longo alcance dos íons como também sobre o fenômeno de polarização que ocorre dentro da célula, como, por exemplo, a relaxação dos íons capturados. É através do experimento em CA que se define a impedância da célula¹.

O princípio desta técnica consiste em aplicar uma pequena tensão senoidal, a uma dada frequência em uma célula que contém a amostra entre dois eletrodos, gerando assim uma corrente alternada (CA). Para a corrente alternada, são requeridos dois parâmetros para relacionar o fluxo de corrente ao potencial aplicado. Um que representa a posição ao fluxo de cargas sendo este igual a razão entre a voltagem e a corrente máxima ($V_{\max}/I_{\max}$) e o outro parâmetro é a diferença de fase θ entre a voltagem e a corrente. A combinação desses parâmetros representa a impedância (Z) da célula. Tanto

a impedância $[Z] = V_{\max} / I_{\max}$, como o ângulo de fase θ , são funções de frequência aplicada⁴.

Figura 2.1 - Representação da tensão e corrente senoidais, a uma dada frequência, associada a uma célula eletroquímica; V = tensão, i = corrente, θ = ângulo de fase entre tensão e corrente.

Os termos impedância e resistência inferem na obstrução do fluxo de corrente ou portadores de carga.

A impedância pode ser expressa por um número complexo, onde a resistência é a parte real e a capacitância a parte imaginária⁷. Por esta razão ela é frequentemente chamada de impedância complexa, sendo representada pelo símbolo Z^* ⁽¹¹⁾.

A análise no plano complexo da impedância em função da frequência permite determinar o circuito elétrico equivalente ao eletrólito e seus parâmetros característicos. A representação mais utilizada é de um circuito em paralelo resistência/capacitor. Desta forma a impedância complexa pode ser descrita de forma geral por:

$$Z_{total} = Z' + j Z'' \quad (2.1)$$

2.1.1 - Diagrama de Nyquist

Uma das formas mais utilizados para apresentar as medidas de impedância é através do diagrama de Nyquist ou diagrama de Cole- Cole, ou diagrama de impedância complexa^{4, 9}. A componente imaginária (Z'') é traçada- versus a componente real (Z') para cada frequência. A representação gráfica da variação de (Z'') em função de (Z') é um semicírculo centrado sobre o eixo real^{4, 7, 9}.

Figura 2.2 - Representação da impedância, Z , de uma cela eletroquímica no diagrama vetorial. Z' e Z'' são respectivamente as correspondentes real e imaginária da impedância complexa $Z^* = Z' - jZ''$ ⁴.

A impedância pode ser expressa como número complexo, onde a resistência é o componente real (Z') e a capacitância o componente imaginário (Z''). Desta forma a impedância pode ser representada como um ponto sobre um diagrama de fase. A impedância para cada frequência medida é representada por uma separação de pontos sobre um diagrama de vetores. A distância do ponto a origem corresponde a magnitude da impedância e o ângulo formado com o eixo das abscissas corresponde à diferença de fase (θ) entre a corrente e a voltagem. (Figura 2.2)².

A condutividade iônica da maioria dos eletrólitos sólidos inorgânicos e eletrólitos poliméricos segue a equação de Arrhenius (2.2):

$$\sigma = A \exp (-E_a / k_B T) \quad (2.2)$$

Onde: A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, k_B é a constante de Boltzman e T a temperatura.

A condutividade iônica total (σ) é então calculada segundo a equação 2.3

$$\sigma = l / (R \cdot s) \quad (2.3)$$

onde: l (cm) é a espessura do filme, s (cm²) a área superficial e R a resistividade.

Os termos resistência e impedância são grandezas que medem a resistência (R) ao fluxo de elétrons ou de corrente iônica. Medindo-se a resistência ao fluxo é possível chegar ao valor da condutividade do eletrólito. Em circuitos de corrente contínua, somente resistores produzem o efeito de resistência ao fluxo. Entretanto em circuitos de corrente alternada, dois elementos, capacitores e indutores, também contribuem para que ocorra uma resistência ao fluxo iônico ou eletrônico².

Na figura 2.3, está representado um semicírculo com raio d , o qual geralmente é obtido quando se gráfica a impedância imaginária pela impedância real (figura 2.2).

Figura 2.3 - Representação de um semicírculo com raio d .

Ao utilizarmos a equação matemática que descreve um semicírculo temos que:

Equação do círculo:

$$y^2 + x^2 = 2dx \quad (2.4)$$

Para eletrólitos sólidos poliméricos, nos cálculos de resistividade do material, usa-se um circuito RC//, figura 2.4.

Figura 2.4 - Representação de um circuito RC//.

A fim de demonstrar que o cálculo da resistência no eixo x , está de acordo com a equação obtida do semicírculo e relacionada com um circuito RC//, temos:

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (2.5)$$

Parte real Parte imaginária

A

B

A impedância Z pode ser escrita por: $Z = A + jB$, onde:

$$A = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (2.6)$$

$$B = -\frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (3.7)$$

Desta forma resolvendo a equação 2.6 para parte real **A** temos:

$$\omega^2 = \frac{R - A}{A R^2 C^2} \quad (2.8)$$

Substituindo ω na equação 2.7 para parte imaginária **B** temos

$$\frac{B}{A} = -\sqrt{\frac{R - A}{A}} \quad (2.9)$$

Com um pouco de álgebra obtemos:

$$B^2 + A^2 = A R \quad (2.10)$$

Fazendo $A = x$ e $B = y$, temos:

$$y^2 + x^2 = x R \quad (2.11)$$

Comparando com a equação do círculo $y^2 + x^2 = 2dx$, temos:

$$R = 2d \quad (2.12)$$

Confirmando desta maneira, que a extrapolação do semicírculo no eixo x é realmente referente à resistência do material.

O cálculo da resistividade foi realizado utilizando-se o modelo do circuito RC// descrito anteriormente. Foi observado o aparecimento do semicírculo em altas frequências (referente a parte resistiva) e posteriormente uma reta atribuída a parte capacitiva, este comportamento é normalmente observado em ESP^{3, 12}.

2.2 - Análise Térmica

Os métodos de análise térmica em polímeros servem para verificar as informações sobre estabilidade térmica, transição de fases e efeitos decorrentes da incorporação de aditivos nas estruturas poliméricas. Neste trabalho foram utilizadas técnicas termoanalíticas de DSC e TGA para a caracterização da amostra.

2.2.1 - Calorimetria exploratória diferencial - DSC

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

consiste em colocar uma quantidade de amostra em uma “cadinho” de alumínio, e uma outra “panela” de alumínio, geralmente vazia, como referência. Submetem-se as duas a um aquecimento controlado, e há uma comparação da temperatura da amostra com a do material de referência, no decorrer da análise, quando ocorre uma modificação térmica na amostra como, por exemplo, fusão ou uma mudança na estrutura que provoca uma relaxação das cadeias, haverá uma adição térmica ou subtração, a fim de manter na mesma temperatura da amostra e da referência. Se a temperatura da amostra é maior que a de referência, temos um processo endotérmico, caso contrário, processo exotérmico. A quantidade de energia envolvida no processo é exatamente equivalente à quantidade de energia absorvida ou liberada na transformação. O seu registro fornece uma medida calorimétrica direta da energia de transição. ^(13, 14, 18)

Quando há uma mudança de fase ou uma reação química a curva começa-se a desviar da linha de base. Como o DSC fornece o fluxo de calor em função da temperatura ele é uma ferramenta excelente para a obtenção da capacidade calorífica do material.

Durante o processamento e no uso de materiais poliméricos, é de grande importância o conhecimento da temperatura de transição vítrea.

A transição vítrea se refere à temperatura em que o material polimérico muda de um estado rígido (mais ordenado), para um estado mais flexível (menos ordenado) devido ao início de movimentos das cadeias do polímero. Abaixo da faixa de transição há relativamente pouca movimentação molecular, aumentando-se a temperatura há uma maior movimentação ocasional da cadeia. Quanto mais flexível é a cadeia, mais baixa a temperatura na qual isso ocorrerá ⁽¹⁵⁾

A DSC tem sido bastante utilizada para a determinação da transição vítrea. Esta temperatura depende da razão de aquecimento (ou resfriamento) desta forma valores

diferentes podem ser obtidos para uma mesma substância sob condições diferentes de análise. É importante, portanto, assegurar que a amostra em análise tenha uma história térmica consistente.

2.2.2 – Análise de Termogravimetria - TGA

A termogravimetria acompanha a variação da propriedade física – massa – permitindo observar a perda de massa da amostra em função da temperatura. Esta técnica é utilizada para caracterizar a estabilidade térmica dos polímeros. Para que se tenham resultados é preciso que se originem produtos de decomposição térmica volátil, ou que ocorra incorporação de átomos ou moléculas, provenientes dos gases da atmosfera do forno, respectivamente aumentando ou diminuindo a massa original da amostra. ⁽¹⁶⁾ A aplicação do TGA em um problema particular é possível se uma mudança de massa é observada devido à aplicação de calor.

Esta técnica registra o histórico térmico da amostra, fornecendo informações sobre sua perda de massa relacionada aos fenômenos como: desorção (quando temos dois sólidos sob aquecimento e esses sólidos reagem entre si, produzindo um outro sólido (diferente do reagente de partida) e um produto volátil (gás)), absorção (é a fixação de um gás por um sólido ou um líquido, ou a fixação de um líquido por um sólido, a substância absorvida se infiltra na substância que absorve), adsorção (formação de uma camada de gás sobre a superfície de um sólido, ou menos frequentemente, de um líquido), sublimação (processo pelo qual, as moléculas passam diretamente da fase sólida para a fase gasosa), vaporização (o escape de moléculas da superfície de um líquido espontaneamente (evaporação) ou não espontaneamente (ebulição)) e

decomposição (reação química na qual um composto se separa em compostos mais simples ou em elementos), tabela 2.1. As transições como: fusão, cristalização e transição vítrea não apresentam perda de massa da amostra, por este motivo não são detectadas por esta técnica.

Tabela 2.1 - Mudanças de massa detectadas por TGA

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	
Mudanças físicas	Mudanças químicas
sublimação	Sólido → gás
Vaporização	Sólido a → sólido b + gás
Absorção e adsorção	Gás + sólido a → sólido b
Desorção	Sólido a + sólido b → sólido c + gás

As curvas termogravimétricas são características de um dado composto ou sistema, devido ao caráter específico da sequência das reações físico-químicas que ocorrem ao longo de um intervalo definido de temperaturas, já as velocidades são umas funções da estrutura moleculares. As variações na massa resultam da ruptura e/ou formação de diferentes ligações físicas e químicas, as elevadas temperaturas, as quais conduzem à liberação de produtos voláteis ou à formação de produtos de reação mais pesados. A partir dessas curvas, obtêm-se dados referentes à termodinâmica e cinética das diversas reações químicas, mecanismos de reações e produtos de reações, finais e intermediários. ⁽¹⁷⁾

2.3 - Ressonância Magnética Nuclear – RMN

2.3.1 – Princípios de RMN

2.3.1.1 - Efeito Zeeman

Os núcleos atômicos possuem momento angular $\vec{J}$ e momento magnético $\vec{\mu}$ paralelos entre si, dados pela expressão:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (2.13)$$

onde γ é o fator giromagnético do núcleo.

A partir da mecânica quântica, tem-se $\vec{J} = \hbar \vec{I}$, onde $\vec{I}$ é denominado de número quântico de spin ou spin^[31,32].

Para núcleos com números de prótons Z e o número de massa A , então o número quântico de spin assume os seguintes valores^[33]:

a) $I = 0$, se Z e A forem pares; ex: $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$

b) $I = \text{inteiro}$, se Z for ímpar e A par; ex: $^{14}_7\text{N}$, ^2_1H

c) $I = \text{semi inteiro}$, se A for ímpar; ex:

$$I = 1/2 : ^1\text{H}, ^{13}\text{C}$$

$$I = 3/2 : ^{11}\text{B}, ^{23}\text{Na}$$

$$I = 5/2 : ^{17}\text{O}, ^{27}\text{Al}$$

Quando um núcleo atômico é colocado na presença de um campo magnético externo, $\vec{B} = B_o \hat{z}$, os núcleos passam a precessionar em torno da direção do campo magnético B_o com a frequência de Larmor $\omega_o = \gamma B_o$, sendo que parte dos spins se alinham no mesmo sentido de B_o e o restante no sentido contrário de B_o . Assim a energia

de interação entre o campo magnético externo e momento magnético do núcleo será dada por:

$$E = -m\gamma \hbar B_0 = -m\hbar\omega_0 \quad (2.14)$$

onde $m = -I, \dots, +I$

Para o caso de um spin $I = 1/2$, tem-se que $m = -1/2, +1/2$ de acordo com a regra de seleção, onde $\Delta m = \pm 1$. A energia de interação magnética pode ser dada por:

$$E_\alpha = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \quad (2.15)$$

$$E_\beta = +\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \quad (2.16)$$

Assim a diferença de energia entre os dois níveis é:

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = \gamma\hbar B_0 \quad (2.17)$$

A figura (2.5) mostra a separação dos níveis de energia quando se aplica um campo magnético^[35]. Este desdobramento é denominado Efeito Zeeman.

Figura 2.5 - Diagrama de energia.

Uma amostra real contém aproximadamente 10^{23} núcleos que ocupam os níveis de energia do sistema, esta ocupação é descrita pela distribuição de Boltzman.

$$P_m \approx \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \quad (2.18)$$

onde P_m é a população do nível m e K é a constante de Boltzman.

No caso de um sistema com dois níveis de energia como o hidrogênio ^1H com spin $\pm 1/2$, $\gamma = 42,394 \text{ MHz/T}$ à temperatura ambiente ($T = 300\text{K}$) submetido à um campo de 1T ., observa-se a presença de duas populações a qual pode ser denominada por N_α a população do nível de menor energia e N_β do nível de maior energia, portanto a razão N_α/N_β será:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \frac{\exp\left(\frac{-E_\alpha}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{-E_\beta}{kT}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.19)$$

O cálculo desta razão é igual a 1,0000011. Isto mostra uma diferença muito pequena entre as populações dos dois níveis. Esta pequena diferença produzirá uma magnetização resultante M_0 alinhada com o campo B_0 , onde a resultante possui componente somente na direção z ($M_z = M_0$ e $M_x = M_y = 0$). Esta magnetização será responsável pelo sinal de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), figura(2.6).

Figura 2.6 - Magnetização resultante da diferença de população.

2.3.1.3 - Condição de Bohr

As transições entre níveis sucessivos nos levam à condição de Bohr para a diferença de energia^[35].

$$\Delta E = h\nu \quad (2.20)$$

Substituindo o valor da diferença de energia da equação (2.17) na equação acima, tem-se:

$$\gamma \hbar B_o = h\nu \quad (2.21)$$

Obtém-se então:

$$\nu = \frac{\gamma B_o}{2\pi} \quad (2.22)$$

Nesta equação verifica-se uma relação entre o campo magnético externo B_0 e a frequência das radiações eletromagnéticas capaz de estimular as transições entre os níveis de energia referente a um núcleo com fator giromagnético γ .

Supondo um campo que varie de 1,5 à 12T e os valores de γ de 10^7 a 10^8 rad/Ts, os valores de ν estarão na ordem de dezenas ou centenas de megahertz, o qual está na região das radio-freqüências.

2.3.1.4 - Pulsos de radio-freqüência - RF

Para estimular as transições entre os níveis de energia referente a um núcleo utiliza-se um campo magnético oscilante B_1 , na faixa de radio-freqüência, que fornecerá ao sistema um estado de não equilíbrio. Este campo oscilante é colocado perpendicularmente ao eixo z e B_0 . Podemos imaginar este campo como um vetor com duas componentes (B_{1h} e B_{1ah}) que giram no plano perpendicular a B_0 em direções opostas. A componente B_{1ah} está rotacionando em sentido oposto ao movimento de precessão de μ , ou seja, nunca entrará em fase com μ . A outra componente B_{1h} rotaciona no sentido do movimento de precessão de μ , satisfazendo então a condição de ressonância $\omega = \omega_0$, figura (2.7)^[35].

Figura 2.7 - Componentes B_{1h} e B_{1ah} no sistema nuclear.

O vetor B_{1h} com velocidade angular ω tende a alterar o ângulo entre μ e B_0 , ou seja, este irá produzir um torque sobre μ , como mostra a figura (2.8). Esta é uma pequena perturbação sobre o núcleo, pois $B_1 \ll B_0$.

Figura 2.8 - Efeito de B_1 sobre o momento magnético.

A aplicação de um campo de radio frequência durante um intervalo de tempo é denominado pulso de RF. Dependendo da intensidade e da duração do pulso, a magnetização deslocará de um ângulo θ , o qual é dado por:

$$\theta = \gamma B_1 t \quad (2.23)$$

onde t é a duração do pulso.

Um pulso aplicado de forma que a magnetização se desloque de 90° , é chamado de pulso de 90° ou de $\pi/2$. A figura (2.9) mostra alguns exemplos para pulsos de 15° , 90° e 180° .

Figura 2.9 - Evolução temporal da magnetização sob ação do campo magnético externo B_0 e de um campo de RF no sistema nuclear (esquerda) e no sistema girante de coordenadas (direita) para pulsos de 15° , 90° e 180° ^[36].

2.3.1.6 - Sinal de RMN

Num experimento de RMN, a bobina que gera os pulsos de RF, também é utilizada na detecção do sinal.

Um pulso de $\pi/2$ fará com que a magnetização precesse no plano transversal x-y, com a frequência de Larmor. Uma tensão induzida pela magnetização será detectada na bobina de forma que a força eletro-motriz nos terminais da bobina, que varia senoidalmente em função do tempo^[31], segundo a lei de Faraday será dada por:

$$V(t) = A \cos(\omega_0 t) \quad (2.24)$$

onde A é uma constante diretamente proporcional ao valor da magnetização de equilíbrio do sistema de spins.

Figura 2.10 - (a) A precessão da magnetização induz uma força eletromotriz nos terminais da bobina, (b) Tensão oscilatória e (c) respectiva transformada de Fourier.

Esta força eletro-motriz é o sinal de RMN, sendo que sua frequência é igual à frequência de Larmor. Neste caso se o sistema não retornar ao estado de equilíbrio, o sinal se manteria infinitamente no tempo, como mostra a figura (2.10), mas o sistema tende a anular-se depois de um tempo, variando de microssegundos a vários segundos. Desta forma, a magnetização após o pulso de RF, livre de qualquer perturbação externa, induz na bobina um sinal que decai com o tempo, o qual é denominado FID (*Free Induction Decay*), figura (2.11)^[37].

Figura 2.11 - O FID e sua transformada de Fourier.

O espectro de RMN é representado pela transformada de Fourier (T.F.) do FID, que permite identificar as diferentes frequências, com as suas respectivas amplitudes, as quais se combinam formando uma determinada função temporal. No caso de um sinal com uma única frequência bem definida ω_0 , constante no tempo, a sua transformada de Fourier é uma função delta em ω_0 , (figura 2.10). Normalmente um FID contém várias componentes de frequências diferentes, o que leva a sua T.F. ser diferente de uma função delta, e sim um espectro que pode apresentar várias formas, principalmente tratando-se de sólidos. Já em líquidos a T.F. normalmente é uma função lorentziana, (figura 2.11).

2.3.2 – Interações do Spin Nuclear em Sólidos

Num sólido, sob análise da Ressonância Magnética Nuclear, o spin nuclear interage com sua vizinhança, quer através do seu momento magnético de spin, quer através do seu quadrupólo elétrico. Estas interações são anisotrópicas, isto é, dependem da orientação dos eixos cristalográficos relativamente ao campo magnético externo. Portanto, estas interações determinam a posição e a largura das linhas de ressonância, dando informações sobre a geometria, estrutura e movimentos no sólido. O estudo destas interações permitirá compreender melhor a estrutura e as propriedades dinâmicas dos sólidos ^[19, 21].

2.3.2.1 - Interação dipolar magnética

A interação dipolar magnética é a interação direta entre momentos de dipólos magnéticos nucleares^[27]. O momento de dipólo magnético gera um pequeno campo magnético, que atuará na região vizinha. Os momentos de dipólos magnéticos vizinhos sentem esse campo magnético. Desta forma ao colocar os núcleos na presença de um campo magnético externo B_0 , ocorrerá uma modificação do campo local visto por cada núcleo, o qual é dado por:

$$B_{\text{local}} = B_0 + B_{\text{dipolar}} \quad (2.25)$$

O campo dipolar depende dos momentos de dipólos 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 desta interação está ilustrado na figura (2.12), onde o

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

Figura 2.12 - Interação dipolar entre dois momentos de dipolos magnéticos na presença de B_o .

O campo local sentido pelo núcleo X é:

$$B_X = B_o \pm \frac{\mu_H}{r_{\text{XH}}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.26)$$

onde o sinal $\pm$ depende da situação de 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_{oX} , onde $\omega_{oX} = \gamma_X B_o$. 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:

$$\omega_o = \gamma_X B_X = \gamma_X (B_o \pm B_{\text{dipolar}}) \quad (2.27)$$

que resultará num desdobramento da linha de ressonância em duas linhas, correspondendo às duas situações de spins do ^1H , figura (2.13).

Figura 2.13 - 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 num espectro com uma única linha estreita e bem definida, conhecido por espectro de alta resolução.

Para uma amostra sólida o espectro apresenta uma forma alargada, característico de uma interação dipolar magnética. Por exemplo, uma amostra policristalina, terá todas as possíveis orientações de θ , o que resultará numa distribuição contínua das linhas no intervalo de frequência dado por $\theta=[0^\circ, 90^\circ]$. A contribuição do número de 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 $\theta = 90^\circ$ e uma menor contribuição quando $\theta = 0^\circ$. A forma espectral esta mostrada na figura (2.14).

Figura 2.14 - Espectro para uma interação dipolar de uma amostra policristalina.

2.3.2.2 - Duplete de Pake

Ao fixar um valor para a frequência (ω) e variar o campo B_0 , a ressonância aparecerá nos seguintes valores de campo:

$$B_0 = \frac{\omega}{\gamma} \pm \frac{3\gamma\hbar}{4r^3} (3\cos^2\theta - 1) \quad (2.28)$$

Assim o desdobramento espectral conhecido como “duplete de Pake” será:

$$\Delta B_0 = \frac{3\gamma\hbar}{2r^3} (3\cos^2\theta - 1) \quad (2.29)$$

Para uma amostra policristalina o termo $(3\cos^2\theta - 1) = 1$, o que permitirá determinar o parâmetro estrutural $r^{[19]}$.

$$\Delta B_0 = \frac{3\gamma \hbar}{2r^3} \quad 2.30)$$

2.3.2.3 – Interação Quadrupolar

Em se tratando de núcleos com spin maior que 1/2, como é o caso do ^7Li ($I = 3/2$), temos a interação entre momento de quadrupólo do núcleo eQ com o gradiente de campo elétrico gerado pela distribuição de cargas eletrônicas nas proximidades no núcleo. Para altos campos magnéticos, como utilizado neste trabalho, a interação quadrupolar pode ser considerada uma perturbação da Hamiltoniana Zeeman, e, portanto os autovalores da energia podem ser calculados utilizando a teoria de perturbação.

Em primeira ordem a linha de ressonância se desdobra em $2I$ componentes, com intensidade relativa das transições $m \leftrightarrow (m - 1)$ igual a $I(I + 1) - m(m - 1)$. Para spins semi inteiro, a frequência da transição central $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ não é deslocada em primeira ordem pela interação quadrupolar. Já as frequências das outras linhas são deslocadas e os satélites correspondentes as transições $m \leftrightarrow (m - 1)$ com $m \neq 1/2$ são simetricamente dispostos em torno da linha central. Para o caso de um núcleo com spin 3/2, temos a presença de 3 linhas, com intensidade relativa 3:4:3, sendo uma central devido as transição $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ e dois satélites devido as transições $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ e $1/2 \leftrightarrow 3/2$.^[22,23]

Na figura (2.15), podemos visualizar o espectro de pó quadrupolar com correção em primeira ordem para um spin 3/2, com simetria axial ($\eta = 0$). O espectro mostra a

transição central $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ sobreposta ao espectro das transições $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ e $1/2 \leftrightarrow 3/2$ e a convolução do espectro de pó com uma função gaussiana.

Figura 2.15 – Espectro de pó quadrupolar para um spin $3/2$ ^[24].

2.3.3 - Método dos Momentos

Normalmente as interações dipolares em sólidos originam sinais muito largos sem estrutura resolvida. Mesmo assim é possível obter as informações estruturais a partir da forma de linha pelo conhecido *método dos momentos*^[24,27,30].

O momento de ordem i é definido por:

$$M_i = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \langle \omega \rangle)^i f(\omega) d\omega \quad (2.31)$$

onde $f(\omega)$ é a forma de linha normalizada do sinal e $\langle \omega \rangle$ é define o centro da forma de linha,

$$\langle \omega \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \omega f(\omega) d\omega \quad (2.32)$$

O segundo momento de Van Vleck^[27] para o caso de um cristal simples com múltiplas interações dipolares com núcleos idênticos de spin I será:

$$M_2(\text{homo}) = \frac{3}{4} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{n} \sum_{j,k} \left[\frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})}{r_{jk}^6} \right] \quad (2.33)$$

onde j e k se referem aos núcleos n , r_{jk} são as distâncias internucleares e θ_{jk} é o ângulo entre r_{jk} e B_0 . Os outros núcleos do cristal com spin S que não estejam em ressonância, também contribuem para o segundo momento.

$$M_2(\text{hetero}) = \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{n} \sum_{j,f} \left[\frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jf})}{r_{jf}^6} \right] \quad (2.34)$$

onde f refere-se a esses núcleos.

Para uma amostra policristalina $\langle (1 - 3 \cos^2 \theta)^2 \rangle = 4/5$, logo o segundo momento será:

$$M_2 \equiv \langle \Delta\omega \rangle^2 = \frac{3}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{n} \sum_{j,k} \frac{1}{r_{jk}^6} + \frac{4}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{n} \sum_{j,f} \frac{1}{r_{jf}^6} \quad (2.35)$$

Em muitos casos, a forma de linha é uma gaussiana dada por:

$$f(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(\omega - \omega_0)^2/2\sigma^2} \quad (2.36)$$

onde σ^2 é o segundo momento (M_2) de uma forma gaussiana.

2.3.4 - Tempos de Relaxação

Na presença do campo B_1 , ou seja, após um pulso de RF, a magnetização do sistema se encontra numa situação de não equilíbrio onde a componente da magnetização longitudinal M_z difere de M_0 tanto em direção como em grandeza^[35]. Os fenômenos de relaxação tendem então restaurar a magnetização a situação de equilíbrio, fazendo a componente M_z igual à M_0 e as componentes transversais M_x e M_y iguais à zero.

O tempo T_1 que está relacionado com a componente M_z da magnetização, recebe o nome de tempo de relaxação longitudinal, e T_2 o qual está relacionado com M_x e M_y , recebe o nome de tempo de relaxação transversal.

A recuperação total de M_z está relacionada com a relaxação de spins nucleares excitados por B_1 , a qual é acompanhada pela transferência de energia do sistema de spins para a rede. Desta forma T_1 também recebe o nome de tempo de relaxação spin-rede.

Esta relaxação não é um fenômeno de emissão espontânea, mas sim resultado de campos magnéticos flutuantes, com determinada frequência devido aos movimentos moleculares aleatórios presentes na amostra.

A relaxação transversal do sistema irá ocorrer quando as componentes M_x e M_y se anularem. Para isto basta que o excesso de spins responsável por M passe a ter uma distribuição aleatória no cone de precessão, como está ilustrado na figura (2.16).

Esta perda de coerência é em muitos casos o resultado de interações diretas entre os spins de núcleos diferentes, com transições simultâneas em sentidos opostos. Assim, T_2 recebe o nome de tempo de relaxação spin-spin.

Figura 2.16 - Perda de coerência na precessão do excesso de núcleos responsáveis pela magnetização.

A recuperação da magnetização após um pulso de $\pi/2$, pode ser observada na figura (2.17) a qual é governada pelas equações abaixo:

$$M_z(t) = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right] \quad (2.37)$$

$$M_y(t) = M(0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (2.38)$$

$$M_x(t) = M(0)\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (2.39)$$

Um pulso de $\pi/2$ anula a componente M_z , pois iguala os estados α e β , criando uma coerência de fase entre os momentos magnéticos individuais, produzindo uma magnetização M no plano transversal xy .

Figura 2.17 - Variação temporal das componentes (a) M_z e (b) M_y após um pulso de 90° .

2.3.5 – Relaxação Nuclear

A relaxação nuclear consiste de transições de spin nuclear estimuladas pela existência de movimentos moleculares que geram campos magnéticos (ou elétricos para núcleos quadrupolares) com uma dependência aleatória do tempo e que oscilem à frequência de Larmor ω_0 . Desta forma, é possível obter informações acerca destes movimentos a partir da taxa de relaxação medida experimentalmente. A seguir serão tratadas a relaxação dipolar (homonuclear e heteronuclear) e a relaxação quadrupolar^[24].

2.3.5.1 – Relaxação Dipolar

A relaxação dipolar ocorre devido às flutuações dos campos magnéticos locais que modulam as interações dipolares. Existem dois tipos de interações dipolares que devem ser consideradas, a interação dipolar homonuclear e a heteronuclear.

No modelo BPP (*Bloembergen, Purcell e Pound*^[28]), o qual assume que os movimentos são aleatórios e isotrópicos caracterizados por um tempo de correlação (τ_c), onde a função de correlação $G(t/\tau_c)$ decai exponencialmente com o tempo, a função densidade espectral $J(\omega)$, é, portanto uma função lorentziana dada por:

$$J(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_o^2} \quad (2.40)$$

No caso da interação dipolar homonuclear a taxa da relaxação spin-rede é dada por^[23]:

$$\frac{1}{T_{1Homo}} = \left(\frac{2}{5}\right) \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) \left\{ \frac{\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_o^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_o^2 \tau_o^2} \right\} \quad (2.41)$$

onde termo $C_1 = 2\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)/5r^6$ representa o acoplamento dipolar homonuclear com r sendo a distância internuclear média, γ é o fator giromagnético do núcleo, I é o número quântico de spin.

No caso da interação dipolar heteronuclear, a taxa de relaxação spin-rede é dada por:

$$\frac{1}{T_{1Het}} = \left(\frac{2}{5}\right) \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{r^6} S(S+1) \left\{ \frac{1}{3} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_{ol} - \omega_{oS})^2 \tau_o^2} + \frac{\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_o^2} + \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_{ol} + \omega_{oS})^2 \tau_o^2} \right\} \quad (2.42)$$

onde S é o número quântico do spin S , $C_2 = 2\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)/5r^6$ é a constante de acoplamento dipolar heteronuclear e a taxa de saltos $1/\tau_c$ é dada pela relação de Arrhenius.

$$\tau_c = \tau_o e^{E_a/kT} \quad (2.43)$$

onde τ_c é o tempo de correlação, (tempo este que pode ser interpretado como sendo o tempo médio entre os saltos atômicos), τ_o é o pré-fator do tempo de correlação e E_a é a energia de ativação.

Em ambos os casos, temos uma forte dependência do tempo de relaxação com a separação dos dois spins.

2.3.5.2 – Relaxação Quadrupolar

Para o caso de núcleos com spin nuclear $I > 1/2$, devemos considerar a presença da relaxação quadrupolar, que ocorre devido às interações entre o momento de quadrupólo do núcleo com os gradientes de campos elétricos produzidos pela distribuição de cargas elétricas presentes na sua vizinhança. Quando temos mobilidades dos íons, o Hamiltoniano quadrupolar é modulado com o mesmo tempo de correlação τ_c .

das interações dipolares. Desta forma, podemos escrever a taxa de relaxação quadrupolar por^[23,30]:

$$\frac{1}{T_{1Q}} = \left(\frac{3}{40} \right) \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2 \left\{ \frac{\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_o^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_o^2 \tau_o^2} \right\} \quad (2.44)$$

No caso de um spin 3/2, a constante de acoplamento quadrupolar é dada por:

$$C_q = \{ 3\pi^2 (2I+3) / 10 I^2 (2I-1) \} (e^2 q Q / \hbar)^2 = (8 \pi^2 / 5) \nu_Q^2 \quad (2.45)$$

onde $\nu_Q = e^2 q Q / \hbar$.

2.4 - Referências

- 1 - BRUCE, P.G. **Electrical measurements on polymer electrolytes. In: Polymer electrolytes reviews.** London, Elsevier, 1987. 237-274 p.
- 2 - PARIS, M.; BIZOT, H.; EMERLY, J.; BUZARÉ, J. Y.; BULÉON, A. Crystallinity and structuring role of water in native and recrystallized starches by ^{13}C CP-MAS NMR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v.39, p. 327-339, 1999.
- 3 - MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems.** New York Wiley, 1987. p.27-79.
- 4 - GUIMARÃES, Karine Valadares. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de Amido plastificado com Etileno Glicol, Carbonato de Propileno e mistura de Etileno Glicol com Poli(etileno glicol).** |São Carlos, 2003. 137p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 5 - LAI, H. J. **Polymers for Electronic Applications.** Boca Raton, CRC Press, p.161.
- 6 - KERR, R. W. **Chemistry and industry of Starch**, 2. ed. New York, Academic Press, 1950, p 3.
- 7 - DRAGUNSKI, Douglas Cardoso. **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido.** São Carlos, 2003. 167p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 8 - OSMAN, Z.; IBRAHIM, Z.A.; AROF, A.K. Conductivity enhancement due ion dissociation in plasticized chitosan based polymer electrolytes. **Carbohydrate Polymers**, v. 44, p. 167-173, 2001.
- 9 - MACHADO G.O. **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose.** São Carlos, 2004 Tese de Doutorado – Interunidades - Ciências e engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo.

- 10 - BASTIOLIC, C. Properties and applications of mater-Bi-starch-based material. **Polymer degradation and stability**, v.59, p.263-272, 1998.
- 11 - GIROTTI E.M.; DEPAOLI M.A. **Mass transport in intrinsically conducting polymers: Importance, techniques and theoretical models**. *Quimica Nova*, v 22, n3, p 358-368, 1999.
- 12 - GRAY M.F. Solid Polymer electrolytes. New York, VCH 1991 p 245.
- 13 - ENGEL D., WEGENER G. **“Wood: Chemistry, Ultrastructure Reactions”**. New York, Walter de Gruyter, 1984.
- 14 - ANIELS T. **“Thermal Analysis”**. New York, John Wiley, 1973.
- 15 - LEPIS A.M.G. **“Caracterização Térmica e Viscoelástica de Resinas Poliuretanas Derivadas de Óleo de mamona”**. São Carlos, 1991, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 16 - ENDLANDT, W.W. **“Thermal Analysis”**. New York, John Wiley, 1986, v19.
- 17 - ILLARD H., Merritt J.L., Dean J. **“Análise Instrumental”**. 2º edição, Lisboa, Fundação Calauete Gulbenkian, 1974.
- 18 - GLASSER, W.G.; SAMARANAYEKE, G.; DUMAY, M. and DAVÉ. V. Novel cellulose derivatives. III Thermal analysis of mixed esters with butyric and hexanoic acid. **J. Polym. Phys.**, v.33, p.2045 – 2054, 1995.
- 19 – C.E. TAMBELLI, Dissertação de Mestrado - **Estudo por ressonância magnética nuclear do condutor protônico $HPb_2Nb_3O_{10}H_2O$** . São Carlos 1998, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 20 – A.ABRAGAM, **The Principles of Nuclear Magnetism**, Oxford University Press, Oxford (1961).

- 21 – A.C. BLOISE JR, Tese de Doutorado – *Estudo em Nanocompósitos e Eletrólitos Poliméricos por Ressonância Magnética Nuclear*, São Carlos 2003, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 22 – M.H.COHEN AND F.REIF, *Solid State Physics*, 5, 321 (1957).
- 23 – B.C.GERSTEIN AND C.R. DYBOWSKI, *Transient techniques in NMR of Solids*, Academic Press, London (1985).
- 24– V.M.S. GIL, C.F.G.C. GERALDES, *Ressonância magnética nuclear, fundamentos, métodos e aplicações*. Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- 25 – U. HAEBERLEN, *High Resolution NMR in Solids*, Academic Press, London (1976).
- 26 – K. SCHMIDT-ROHR AND H.W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London (1996).
- 27 – J.H. VAN VLECK, *Phys. Rev.* 74, 1168, (1948).
- 28 – N. BLOEMDERGEN, E.M. PURCELL, AND R.V. POUND; *Physics Review*, 73, p 679 (1948).
- 29 - BOYCE, J. B. AND HUBERMAN, B. A.; *Physics Reports*, vol. 51 No. 4, p 189 (1979).
- 30 - C.E. TAMBELLI, Tese de Doutorado – *Estudos por técnicas de ressonância magnética nuclear das propriedades físicas de novos eletrólitos poliméricos e vidros fosfatos*. São Carlos 2003, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 31 - ZUCCHI, M. R.; *Implementação da Técnica de Espectroscopia in Vivo por RMN e sua Aplicação na Fisiologia do Exercício*, dissertação de mestrado, DFI-IFSC/USP, (1997).

- 32 - SLICHTER, C. P.; *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Verlag, New York (1978).
- 33 - ZERI, A. C. M.; *Aplicação de Análise Multivariada de dados à Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear*, dissertação de mestrado, DFI-IFSC/USP (1997).
- 34 - LEVINE, I. N.; *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Inc. New Jersey (1991).
- 35 - Gil, V. M. S. and Geraldes, C. F. G. C.; *Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, Métodos e aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1987).
- 36 - PYKET, I. L.; *Scientific American*, vol. 246 No. 5, p54 (1982).
- 37 - GUEDES, F. B.; *Estudo dos Compostos Intercalados Li_xMoS_2 e $\text{Li}_x(\text{PEO})_y\text{MoS}_2$ Utilizando-se Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação em Sólidos por RMN*, dissertação de mestrado, DFI-IFSC/USP (1997).
- 38 - BLOISE JR., A. C.; *Estudo por RMN de Condutores Iônicos Poliméricos Formados por Blendas de POE:PEG*, dissertação de mestrado, DFI-IFSC/USP (1998).

Capítulo 3 – Métodos Experimentais

3.1 - Preparação dos eletrólitos sólidos poliméricos

Foi utilizado o amido rico em amilopectina (Amidex 4001 Corn Products Brasil Ingredientes Industriais Ltda.).

O amido foi disperso em água (2% W/V) e aquecido por 2 horas em uma temperatura de aproximadamente 100°C. Utilizou-se este procedimento com a finalidade de efetuar o rompimento dos grânulos de amido. Em seguida, a dispersão foi resfriada a temperatura ambiente e adicionou-se a glicerina (Synth) na porcentagem de 30% em relação à massa do amido.

Após, a adição de glicerina, deixou-se a solução sob agitação por cerca de 1 hora para uma melhor solvatação da mesma. Posteriormente, adicionou-se o sal, perclorato de lítio (LiClO_4) (Aldrich), na concentração de 10 mols de oxigênios por mols de lítio ($[\text{O}]/[\text{Li}]$). O cálculo para obter a quantidade de mols de oxigênio, foi feito em relação aos oxigênios presentes na glicerina e no amido. A solução viscosa resultante foi dispersa em uma placa de Teflon[®] e seca durante 48 horas a 40°C. Os filmes obtidos foram guardados em um dessecador, pois as amostras a base de amido podem sofrer os processos de retro-gradação devido à influência de água.

Figura 3.1 - Filme de amilopectina plastificada em placa de teflon[®], após a secagem⁹.

3.1.1 – Tratamento das amostras para as medidas de RMN

Para as medidas de RMN foram tratadas três amostras:

- 1) AGL SECA
- 2) AGL 40%:H₂O
- 3) AGL 90%:H₂O

A amostra AGL SECA foi primeiramente colocada dentro de um tubo de boro silicato de 6mm de diâmetro externo. Posteriormente o tubo com a amostra foi conectado a uma bomba de vácuo e inserido em um forno a uma temperatura de 38°C, por um período de 24 horas para obter a amostra seca. Em seguida este tubo sob vácuo foi levado para ser lacrado.

A amostra AGL 40%:H₂O, foi acondicionada, por um período de 24 horas em um dessecador contendo uma solução aquosa saturada de sal inorgânico: K₂CO₃ resultando em um ambiente com umidade relativa de 40% na 21°C. Sequencialmente a amostra foi colocada dentro de um tubo de boro silicato de 6mm de diâmetro externo e rapidamente tampado com teflon.

Dentro de um forno a 38°C, por um período de 6 horas, foi colocado um tubo de ensaio com água destilada no fundo, dentro deste tubo foi colocado outro tubo de ensaio menor com uma abertura na parte superior, onde foi acondicionada a amostra seca. A extremidade de ambos os tubos ficaram tampadas com uma rolha de borracha, com um

pequeno orifício que permitiu apenas a passagem do fio do termopar. Sequencialmente a amostra foi colocada dentro de um tubo de boro silicato de 6mm de diâmetro externo e rapidamente tampado com Teflon[®]. Este foi o procedimento utilizado para se obter a amostra AGL 90%:H₂O.

3.2 - Condutividade A.C.

O sistema utilizado para a determinação da condutividade está representado na Figura 3.2 e 3.3. A amostra foi prensada entre dois eletrodos de aço inoxidável polidos e contidos dentro de um guia de porta amostras de Teflon[®]. Este foi colocado ao fundo de uma célula de medida. Os contatos elétricos são o fundo metálico da cela e a haste de aço inoxidável posicionada sobre o eletrodo superior. A célula foi feita de tal forma a permitir a prensagem da amostra. Um termopar colocado ao lado da amostra, no interior do tubo permitiu a leitura direta da temperatura do sistema.

Figura 3.2 - Célula de medida utilizada nos experimentos de determinação de condutividade dos filmes: (1) contato do eletrodo superior (tubo de inox fechado na parte inferior); (2) tampa de Teflon[®] com rosca; (3) torneira para conectar a bomba de vácuo; (4) junta em vidro; (5) fio de cobre para estabelecer o contato com o metal, Kovar; (6) eletrodo superior (maior do lado esquerdo) e inferior (menor do lado direito); (7) guia do porta amostra (Teflon[®]) e (8) eletrodo inferior feito em Kovar^{12, 13}.

Figura 3.3 - Eletrodo de aço inoxidável⁹, e o guia de porta amostras de teflon[®].

O aquecimento da célula (da temperatura ambiente até 90°C) foi realizado com auxílio de um forno EDG 5P que está ilustrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Visão do porta-amostra no forno com a porta aberta ^{12, 13}.

O diagrama da impedância foi obtido através do potenciostato-galvanostato Eco Chemie-Autolab PG-STAT 30, com módulo FRA2, acoplado a um microcomputador, em um intervalo de frequência de 10 Hz a 10^6 Hz com amplitude de 5mV. As medidas não foram realizadas sob vácuo, pois se teve por objetivo de analisar a influência da umidade relativa em que o filme foi acondicionado, como mostra a figura 3.5.

Figura 3.5 - Sistema utilizado para a realização das medidas de condutividade dos filmes: (1) potenciostato; (2) forno EDG; (3) cela de condutividade; (4) termopar; (5) leitor de temperatura ^{12,13}.

3.2.1 - Forma de análise

Para efetuar o cálculo da resistência do eletrólito foi feita uma extrapolação das duas partes do semi-circulo até o eixo x. Para esta extrapolação foi utilizado o ajuste efetuado pelo aparelho Eco Chemie-Autolab PG-STAT 30, com módulo FRA2, figura 3.6. Este ajuste é equivalente ao circuito RC//.

Figura 3.6 – Ajuste da curva do plano complexo de Nysquist¹².

O termo $\frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$, se refere a parte real da impedância para o circuito RC//, logo quando se faz a extrapolação da curava no eixo x, a parte imaginária tende a zero, então o valor da resistência da amostra é obtido da parte real. Com o valor da resistência é possível calcular o valor da condutividade iônica σ (S/cm), através da equação 2.3.

O aumento da temperatura provoca uma mudança significativa no espectro de impedância como esta exemplificado na figura 3.7, observa-se que ocorre o desaparecimento do semicírculo referente a parte resistiva, desta forma o cálculo da resistência é feito pela extrapolação da parte capacitiva no eixo x

Figura 3.7 - Ajuste da curva do plano complexo de Nysquist ¹².

O cálculo da condutividade iônica para este caso é semelhante ao anterior.

O aparecimento do semicírculo em altas frequências (referente a parte resistiva) e posteriormente um reta atribuída a parte capacitiva, é o comportamento normalmente observado em ESP ^{9, 11, 10}.

3.3 - Análises Térmicas

3.3.1 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas utilizando um detector tipo SHIMADZU DSC-50, “panela” de alumínio tampada, atmosfera dinâmica de nitrogênio com um fluxo de 20 mL/min.

Fez-se uma corrida até 120°C a fim de ambientar termicamente a amostra e eliminar solvente se ainda presente, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Diferentemente, da segunda corrida, a qual foi realizada com uma taxa de aquecimento 10°C/min, variando o intervalo de temperatura de -100°C à 130°C, a fim de se obter a temperatura de transição vítrea das amostras, o que é de grande importância para a caracterização dos eletrólitos sólidos poliméricos.

Os resultados da análise térmica são obtidos da interpretação das curvas térmicas do fluxo de calor em função da temperatura. A figura 3.8 é um exemplo deste tipo de curva.

Figura 3.8 - Curva DSC ².

Observamos nesta curva que há dois segmentos, nos quais a variação do fluxo de calor é praticamente nula (segmentos **AB** e **DE**). Estes segmentos são denominados de *linha de base*, e dão uma referência para a observação do “relevo” da curva. Como parte deste “relevo” estão os *picos*, que são elevações íngremes na linha de base (segmento **BCD**) que retornam em seguida a linha de base. Este pico recebe o nome de *pico exotérmico*, no qual a temperatura da amostra é maior que a temperatura da referência. Isto ocorre porque a amostra está cedendo calor devido a variações físicas ou químicas desta amostra. Este pico exotérmico é usualmente interpretado como a cristalização do material, o ponto no qual se inicia a cristalização é denominado *ponto de cristalização* da amostra (ponto **B**) e o ponto onde a cristalização atinge seu valor máximo é denominado de *ponto máximo da cristalização* da amostra (ponto **C**).

Outro caso de picos que possam aparecer neste tipo de curva, são os *picos endotérmicos* (segmento **EFG**), nos quais a temperatura da amostra é inferior a da referência. Ao contrario do outro, neste segmento a amostra está absorvendo calor

devido às variações físicas ou químicas. Este pico endotérmico é usualmente interpretado como a fusão do material, o ponto no qual se inicia a fusão é denominado *ponto de fusão* da amostra (ponto **E**) e o ponto onde a fusão atinge seu valor máximo é denominado de *ponto máximo da fusão* da amostra (ponto **F**).

Uma outra possível característica deste tipo de curva é o ilustrado pelo ponto **A**, denominado de *ponto de transição vítrea* ou *temperatura de transição vítrea*. Este desnível endotérmico caracteriza a temperatura a partir da qual as regiões amorfas ou desordenadas de um material semi-cristalino readquire progressivamente sua mobilidade. Para o caso dos sistemas poliméricos, indicam o início dos movimentos segmentários das cadeias poliméricas.

O primeiro fenômeno térmico registrado (T_g) é obtido pela intersecção da tangente da linha de base com a tangente da curva da região da transição como mostra a (figura 3.8, ponto **A**).

O segundo fenômeno térmico observado é um pico exotérmico correspondente à cristalização do material. Determina-se o início da cristalização (ponto **B**) traçando-se tangentes, como mostra a figura 3.8. O outro ponto importante observado nesta figura 3.8 é o ponto **C**, que corresponde ao momento em que o processo atinge a taxa máxima de cristalização.

O último fenômeno observado é um pico endotérmico que corresponde a fusão do material. Determina-se o início da fusão (ponto **E**) traçando-se tangentes, como mostra a figura 3.8. O outro ponto importante observado nesta figura 3.8 é o ponto **F**, que corresponde ao momento em que o processo atinge a taxa máxima de fusão.

4.3.2 - Termogravimetria (TGA)

Termogravimetria (TG). Técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

O registro é a curva TG ou termogravimétrica; o peso deve ser colocado em ordenadas, com valores decrescentes de cima para baixo e o tempo (t) ou a temperatura (T) em abcissas, com valores crescentes da direita para a esquerda.

Todas as definições referem-se a um processo que ocorre em uma única etapa tal como o da fig. 3.9. Se o processo ocorrer em várias etapas, pode ser considerado como resultante de uma série de processos em uma só etapa.

O patamar (segmento AB, fig. 3.9) é a parte da curva TG onde o peso é essencialmente constante.

A temperatura inicial, T_i , (ponto B, fig. 3.9) é a temperatura (nas escalas Celsius ou Kelvin) na qual as variações acumuladas de peso totalizam o valor que a balança é capaz de detectar.

A temperatura final, T_f (ponto C, fig. 3.9) é a temperatura (nas escala Celsius ou Kelvin) na qual as variações acumuladas de peso atingem valor máximo.

O intervalo de reação é a diferença de temperatura entre T_f e T_i , definidos acima.

Figura 3.9 – Curva típica de TGA

As curvas de TGA foram realizadas utilizando um equipamento SHIMADZU TGA-50, cadinho de platino, atmosfera dinâmica de nitrogênio com velocidade de fluxo de 50 mL/min, taxa de aquecimento 10°C/min e temperatura variando de 20° à 800°C.

3.4 - Ressonância Magnética nuclear

3.4.1 - Espectrômetro de RMN.

Nos estudos dos eletrólitos poliméricos foi utilizando um espectrômetro de RMN; convencional.

O espectrômetro de RMN convencional é constituído de um eletroímã da Varian, modelo V-7200 equipado com peças cônicas, capaz de gerar um campo magnético máximo de 15kGauss. A alimentação é feita através de uma fonte da Walker Scientific Inc. O sistema de Radio Frequência é constituído por um gerador de RF, modelo PTS160 (0,1-160MHz; 0,1-1V), modulador Tecmag e um amplificador de RF Matec 525 (100W) ^{1,2}.

Este espectrômetro utiliza uma sonda convencional com um circuito LC, capaz de operar em temperaturas de -197°C à 150°C . Esta sonda utiliza um controlador de temperatura Gefran 3300 acoplado a um termopar cobre-constantan.

A sonda utilizada na aquisição dos espectros de baixa resolução é o 7 mm Wideline da Dotty Scientific, modelo DSI-V186, cujo sistema de variação de temperatura permite o intervalo de -150°C a aproximadamente 120°C , com controlador também da Dotty modelo DSI TC3101.

3.4.1.1 - O espectrômetro de RMN de campo magnético variável.

O espectrômetro de RMN é constituído de um eletroímã, um gerador de RF, um divisor de potência, um modulador, um amplificador, uma sonda, um receptor, um digitalizador e um computador. Todo este sistema está mostrado no diagrama de blocos na figura (3.10).

O campo magnético estático é gerado por um eletroímã resistivo da Varian modelo V-7200 equipado com peças cônicas, com separação entre as peças polares de 50mm, capaz de gerar um campo magnético máximo de 15kGauss. Sua alimentação é feita através de uma fonte da Walker Scientific Inc.

Figura 3.10 - Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN.

O sinal de RF produzido no gerador de RF, modelo PTS160 (0,1-160MHz; 0,1-1Volt) 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 para um modulador (Tecmag) onde o sinal é modulado na forma de pulsos retangulares. O sinal é amplificado pelo amplificador de RF Matec 525 (100W). Os pulsos passam por um filtro de diodos cruzados para cortar ruídos de pequena amplitude, seguindo então para a sonda onde excitam a amostra ⁶. O sinal induzido (FID) retorna por um cabo de $\lambda/4$ de 50Ω . Este cabo tem a propriedade de fazer com que se a impedância em uma das pontas for nula, na outra será infinita, e se deve ao fato do cabo ser de $\lambda/4$ do comprimento de onda do sinal emitido. O sinal induzido ao passar pelo cabo de $\lambda/4$ é um pouco amplificado, seguindo então para o pré-amplificador e daí para o receptor, o

qual multiplicará este sinal pelo sinal de referência que vem do divisor de potência. O sinal segue agora para o digitalizador Nicolet 430 que pode realizar médias para melhorar a razão sinal/ruído. Os dados são armazenados por um microcomputador PC486DX2, para posterior análise. Todo o sistema de geração de RF, bem como, o sistema de aquisição é controlado pelo microcomputador.

3.4.1.1.1 - 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 contém dois capacitores variáveis C_1 e C_2 , que opera na faixa de 0,9 à 12pF, uma bobina com indutância de $2,54 \times 10^{-7} \text{H}$ e fator de qualidade de 249,8. Este circuito deve ser acoplado pelos capacitores C_1 e C_2 de forma obter uma impedância total de 50Ω e estar sintonizado na frequência de Larmor do núcleo da amostra. A figura (3.11) ilustra este circuito.

Figura 3.11 - A Sonda de RMN.

O circuito LC foi montado no aparato mostrado na figura (3.12), onde duas barras paralelas sustentam todo o sistema. Um pequeno cilindro de cobre com 17 mm de

diâmetro por 40 mm de comprimento, guarda a bobina de RF. Todo o sistema é introduzido num cilindro de alumínio com 50 mm de diâmetro por 450 mm de comprimento.

Figura 3.12 - Sistema de sustentação do probe.

3.4.1.1.2 - Sistema de alta temperatura

Este sistema é acionado quando é necessário realizar medias de RMN acima da temperatura ambiente, ou mesmo abaixo dela, funcionando assim como um controlador de baixa temperatura, como será descrito no sistema de baixa temperatura. A figura 3.13 mostra o aparato experimental.

Figura 3.13 - Sistema de alta temperatura.

O aquecimento da amostra é feito por meio de uma resistência de níquel-cromo, situada em torno do cilindro porta amostras. A resistência de aquecimento esta ligada a uma fonte estabilizada Tectrol, modelo TCA 15 - 30, que por sua vez está conectado a um controlador de temperatura Gerfran 3300. A temperatura na amostra é controlada através de um termopar de cobre-constantan, conectado ao controlador Gerfran. A faixa de temperatura deste sistema para aquecimento é de ambiente a aproximadamente 150°C.

3.4.1.1.3 - Sistema de baixa temperatura

Este sistema é utilizado para a realização de medidas de RMN em temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Acoplado ao “probe”, este sistema foi todo desenvolvido em nosso laboratório. A figura 3.14 mostra este aparato.

Figura 3.14 - Sistema de baixa temperatura.

O resfriamento da amostra é feito através da pulverização de nitrogênio líquido no cilindro porta amostra, como é ilustrado na figura 3.14, pelas setas que indicam o caminho do fluido.

Como fonte de nitrogênio líquido é utilizado um reservatório termicamente isolado de aproximadamente 50L de N₂ líquido, o qual é continuamente pressurizado

com nitrogênio gasoso, para que o fluxo de nitrogênio seja mantido. A pressão é controlada através de um manômetro conectado a uma válvula, e o fluxo de N₂ líquido pulverizado controlado através de uma válvula de agulha, localizada próximo ao cilindro porta amostra, como ilustra a figura 3.14.

Para que se possa controlar a temperatura, o sistema de alta temperatura é acionado simultaneamente, assim o controlador de temperatura produz uma diferença de potencial nas resistências de aquecimento até o sistema estabilizar na temperatura desejada. Podem-se obter temperaturas desde -196°C até a ambiente, sendo o caminho desejado (aquecimento ou resfriamento) optável.

3.4.1.2 - O espectrômetro Varian de campo magnético de 9,4 Tesla

Este equipamento é constituído por um magneto super condutor Varian, cujo campo magnético é de 9,4 Tesla. O gerador de RF e o sistema de transmissão, modulação e recepção também Varian modelo *unity Inova*, estão conectados a uma *SparcStation 5* da Sun, cujo software controlador é o VNMR.

O probe utilizado é o 7 mm Wideline da Dotty Scientific, modelo DSI-V186, cujo sistema de variação de temperatura permite o intervalo de -150°C a aproximadamente 120°C, cujo controlador é também da Dotty modelo DSI TC3101.

Figura 3.15 mostra o probe de algumas formas.

Figura 3.15 - Probe “wide line” da Doty; à esquerda o probe fechado com a chaminé; à direita e acima corte do probe aberto mostrando o porta amostra; à direita abaixo mostra a visão 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, na qual o gás circula como mostra a figura 3.16.

Figura 3.16 - Esquema do magneto Varian com o probe conectado ao criostato para resfriamento.

Para o ajuste da temperatura assim como para temperaturas acima da ambiente, uma resistência conectada ao controlador é acionada.

3.4.2 – Técnicas de medidas de RMN

Nesta seção introduziremos as técnicas de medidas de ressonância magnética nuclear da forma de linha, do tempo de relaxação spin-rede (T_1), desacoplamento dipolar e alta resolução.

3.4.2.1 - Forma de Linha.

Para a medida da forma de linha, aplica-se um pulso de $\pi/2$, que roda a magnetização no plano xy ($M_x = M_y \neq 0$) e em seguida o sistema experimenta a relaxação no plano xy, devido à defasagem dos spins.

Como o sinal de RMN depende diretamente de dM_y/dt , ou seja a forma de linha depende diretamente de T_2 (tempo de relaxação spin-spin). As equações de Bloch^[5] prevêem uma forma de linha lorentziana com uma largura a meia altura dada por:

$$\Delta \nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad (3.1)$$

Devido a inhomogeneidade (ΔB_0) do campo B_0 nos vários pontos da amostra, há significativos desvios em relação à forma de linha. A contribuição não homogênea é dada por:

$$\Delta \nu_{1/2} = \frac{\gamma \Delta B_0}{2\pi} \quad (3.2)$$

Por analogia com a equação (3.1), o tempo de relaxação efetivo T_2^* será dado por:

$$\Delta \nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (3.3)$$

Mesmo que a forma de linha não seja uma lorentziana, T_2^* inclui contribuições da largura natural e da não homogeneidade do campo magnético:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B_0}{2} \quad (3.4)$$

As medidas da forma de linha do ^1H foram realizadas utilizando o espectrômetro convencional, na frequência de 36 MHz no intervalo de temperatura de -140°C à 60°C , utilizando uma sequência de pulsos simples de $\pi/2$ com duração dos pulsos de $1\mu\text{s}$ a $2\mu\text{s}$.

Para o caso do núcleo ^7Li foi utilizada a sequência de eco quadrupolar, que tem como fundamento a refocalização da magnetização no plano x-y, após o sistema experimentar a relaxação transversal, por um tempo τ , subsequente a um pulso de $\pi/2$ ^[3,6]. Esta refocalização é provocada através de um segundo pulso de $\pi/2$. A figura (3.17) ilustra a sequência.

Figura 3.17 - Sequência eco quadrupolar.

Após a refocalização o sistema experimenta novamente a relaxação, permitindo assim a aquisição do sinal. O sinal referente ao tempo T deve ser desprezado da aquisição, podendo ser calculado por:

$$T = \tau_1 + \frac{pw}{2} - \tau_2 \quad (3.5)$$

onde pw é a largura do pulso de $\pi/2$ ou 90° .

Este tipo de seqüência é usado quando o decaimento do FID é muito rápido, impossibilitando sua aquisição devido a limitações dos espectrômetros.

As medidas da forma de linha do ^7Li foram realizadas no espectrômetro Varian 400 na frequência de 155,4MHz num intervalo de temperatura de -120°C à 60°C . A duração dos pulsos varia de $1,5\mu\text{s}$ a $3\mu\text{s}$.

3.4.2.2 - Tempo de relaxação spin-rede T_1 .

Para a medida de T_1 , utilizou-se o método de saturação recuperação, onde se aplica uma seqüência de 5 pulsos de $\pi/2$, que roda a magnetização no plano xy ($M_z = 0$). O intervalo entre estes pulsos é de $4\mu\text{s}$. Em seguida aplica-se um pulso de deterioração da homogeneidade HS, que destrói também a magnetização transversa ($M_x = M_y = 0$), criando-se assim uma situação de saturação. Posteriormente o sistema experimenta a relaxação durante um tempo τ e a magnetização M_z é observada por meio de um segundo pulso de $\pi/2$ que dura um tempo T_a , para a aquisição do sinal (FID). Esta seqüência é repetida varias vezes com τ bem pequeno onde a componente M_z é quase nula, até τ suficientes para restabelecer a magnetização de equilíbrio ($M_z = M_0$). A seqüência está ilustrada na figura (3.18). Entre uma aquisição e outra se costuma esperar um tempo igual à $5T_1$, para certificar que o sistema relaxou completamente. A restauração da magnetização M_z em função de τ mostra um comportamento do tipo exponencial, que fornecerá o tempo de relaxação spin-rede T_1 ^[5].

$$[(90^\circ_{\text{HS}}) - \tau - 90^\circ - T_a]_n$$

Figura 3.18 - Sequências de pulsos do método saturação recuperação.

As medidas da taxa de relaxação spin-rede do ^1H foram realizadas no espectrômetro convencional na frequência de 36 MHz, no intervalo de temperatura de -60°C à 80°C, utilizando a sequência de pulsos “saturação-recuperação” com duração dos pulsos variando de 1 μs a 2 μs .

As medidas da taxa de relaxação spin-rede do ^7Li foram realizadas no espectrômetro Varian 400 na frequência de 155.4MHz num intervalo de temperatura de -60°C a 60°C. Em baixas temperaturas (-60°C à aproximadamente 0°C) foi utilizada a sequência de “eco quadrupolar” e para temperaturas acima de 0°C foi utilizada a sequência de pulsos “saturação-recuperação” com duração dos pulsos de 1,5 μs a 3 μs ¹⁻³.

3.4.2.3 – Desacoplamento Dipolar

A eliminação do alargamento dipolar heteronuclear foi proposto inicialmente por Sarles e Cotts ⁷ em 1958 para o estudos de núcleos pouco abundantes. A presença de núcleos abundantes, como o caso do hidrogênio, formará um campo local sobre os núcleos pouco abundantes, responsável pelo alargamento dipolar heteronuclear. Devido então a presença da interação dipolar heteronuclear é possível desacoplar os núcleos observados pouco abundantes dos núcleos abundantes, através da redução do momento magnético efetivo do núcleo abundante, pela aplicação de um campo de radio frequência (RF) B_2 que manterá o momento de dipólo magnético μ em alta rotação (figura 3.19). Desta forma, o valor médio de μ será nulo e, portanto será eliminado o campo local do núcleo abundante sobre o núcleo observado, isto é, o alargamento dipolar heteronuclear será eliminado ⁸.

Figura 3.19 – Desacoplamento dipolar heteronuclear ${}^7\text{Li}-\{{}^1\text{H}\}$

Para as medidas de desacoplamento ${}^7\text{Li}-\{{}^1\text{H}\}$, foi utilizada a sequência de eco quadrupolar para a aquisição do ${}^7\text{Li}$. Após o segundo pulso de $\pi/2$, durante a refocalização do sinal do ${}^7\text{Li}$ é aplicado simultaneamente um pulso, através do segundo canal da sonda na frequência do ${}^1\text{H}$, como ilustra a figura (3.20). Estas medidas foram realizadas na temperatura de 183 K.

Figura 3.20 – Sequência de pulso eco quadrupolar com desacoplamento dipolar.

3.5 - Referências

- 1 – C.E. TAMBELLI, Dissertação de Mestrado; **Estudo por Ressonância Magnética Nuclear do Condutor Protônico $\text{HPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$** , IFSC-USP, São Carlos (1998).
- 2 – A.C. BLOISE JR, Dissertação de Mestrado – **Estudo por RMN de Condutores Iônicos Poliméricos Formados por Blendas de POE:PEG**, IFSC-USP, São Carlos (1998).
- 3 – C.C. TAMBELLI, Dissertação de Mestrado; **Ressonância Magnética Nuclear (^1H e ^7Li) dos compósitos formados por PEO: LiClO_4 e aluminas**, IFSC-USP, São Carlos (2000).
- 4 – F. A. BONK, Dissertação de Mestrado; **Caracterização da Estrutura de Curto Alcance em Sólidos Inorgânicos Através da Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução**, IFSC-USP, São Carlos (2001).
- 5 - GIL, V. M. S. AND GERALDES, C. F. G. C.; **Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, Métodos e aplicações**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1987).
- 6 - FUKUSHIMA, E. AND ROEDER, S. B. W.; **Experimental Pulse NMR**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Canada (1981).
- 7 – L.R. SARLES, R.M. COTTS, **Phys. Ver.**, **111**, (3), 853,(1958)
- 8 – T. J. BONAGAMBA, Tese de Doutorado; **Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear** (1991)
- 9 – RODRIGUES D. Dissertação de mestrado **Influência da Umidade as medidas de Condutividade Iônica de Eletrólitos Sólidos Poliméricos obtidos de Amido Plastificado** – IQSC – USP, São Carlos 2003.
- 10 - GRAY M.F. **Solid Polymer electrolytes**. New York, VCH 1991 p 245.
- 11 - MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems**. New York Wiley, 1987. p.27-79.
- 12 - MACHADO G.O. **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose**. São Carlos, 2004 Tese de Doutorado – Interunidades - Ciências e engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo.

- 13 - DRAGUNSKI, Douglas Cardoso. **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido.** São Carlos, 2003. 167p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

4.1 - Condutividade A.C.

A figura 4.1 mostra um gráfico de condutividade em função da temperatura (σ) para a amostra de AGL SECA com $[O]/[Li] = 10$. Na temperatura de 300K a condutividade é da ordem de $\sigma \approx 10^{-4}$ S/cm. Acima de 300K a condutividade aumenta com o aumento da temperatura, obtendo valores de $\sigma \approx 10^{-3}$ S/cm em 365K. Estes valores são da mesma ordem de magnitude em relação aos encontrados em outros eletrólitos poliméricos plastificados^{4,6,7}. O comportamento da condutividade em função da temperatura pode ser descrito pela lei de Arrhenius, permitindo encontrar uma energia de ativação de $E_a = 0,35\text{eV}$. Este resultado sugere que o sal LiClO_4 foi totalmente dissolvido e que o complexo polimérico é amorfo.

Figura 4.1 - Condutividade em função da temperatura para a amostra AGL SECA.

Em 2003, D. Rodrigues ⁵, estudou a influência da umidade sobre os valores de condutividade no eletrólito sólido polimérico AGL ⁵ na concentração de 11[O]/[Li]. Esta autora verificou que a condutividade aumentou de 10^{-5} para 10^{-3} S/cm quando a umidade relativa aumentou de 22% para 55% .

Com o intuito de verificar a dependência da condutividade iônica com a umidade relativa no AGL, foram realizados estudos de RMN descrito na seção 4.3.

4.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC da amostra AGL mostra mudanças na linha de base que são típicas de transição vítrea (T_g), como mostra a figura 4.2. Nesta figura observa-se, o surgimento de duas mudanças na linha de base que podem ser referentes a dois valores de T_g . A primeira mudança ocorre em baixa temperatura que normalmente varia de -80 a -60°C e pode ser atribuída ao glicerol^{1,2} e a segunda em temperaturas que normalmente variam de -20 a -10°C, referente ao amido plastificado. Esta primeira mudança de linha de base, em torno de -70°C é um pouco controversa, pois alguns autores a atribuem aos movimentos dos pequenos fragmentos ou cadeias laterais^{1,2}. A segunda mudança na

linha de base é atribuída a transição vítrea T_g relativa a movimentação das cadeias do polímero, esta transição é a que influencia os valores de condutividade iônica, por este motivo é considerada a de maior importância. A primeira T_g é em torno de -75°C e a segunda em torno de -30°C , sendo esta última considerada a T_g , a qual está relacionada com a condutividade.

Figura 4.2 – Curva de DSC para a amostra AGL.

Através desta análise (DSC) não foi observado o aparecimento de picos que indicam fusão do material, confirmando que esta amostra é predominantemente amorfa, o que é de grande importância para sua futura utilização.

4.3 – Análise de Termogravimetria – TGA

Além de conhecer as vantagens em relação aos valores de condutividade iônica, também, é necessário conhecer os limites de funcionamento dos eletrólitos, já que estes

poderão ser utilizados em diversos dispositivos. Para tanto se torna necessário investigar a temperatura de degradação deste material, através da TGA.

Figura 4.3 – curva de TGA amostra seca.

A figura 4.3 mostra a curva de perda de massa em função da temperatura para o filme de amilopectina com 30% de glicerol e uma razão de 10[O]/[Li]. A temperatura de 188°C corresponde ao início da degradação do eletrólito e em torno de 366°C, temos a formação do resíduo. Este intervalo de temperatura de 188° C a 366°C, corresponde a etapa de degradação do eletrólito, onde ocorre grande perda de massa.

4.4 – Ressonância Magnética Nuclear – RMN

Neste tópico serão mostrados os resultados de RMN do eletrólito sólido polimérico AGL, bem como suas discussões.

Neste trabalho foram realizadas medidas de forma de linha e de tempo de relaxação spin-rede T_1 em função da temperatura dos núcleos ^1H e ^7Li no eletrólito sólido polimérico AGL.

Os resultados das medidas de forma de linha nos fornecem informações sobre as interações que atuam nos núcleos. A evolução da forma de linha com a temperatura nos fornece informações sobre a dinâmica do eletrólito sólido polimérico (ESP), ou seja, os movimentos das cadeias poliméricas através dos resultados do estudo do ^1H , os movimentos do cátion Li^+ através dos estudos de ^7Li .

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

4.4.1 - Forma de Linha do ^1H

Primeiramente foi realizado um estudo da forma de linha espectral do próton ^1H , medido na frequência de 36MHz, na região de baixa temperatura (163K). O espectro consiste de uma linha central e duas linhas satélites separadas por 11Gauss ou 46.8kHz, conforme ilustrado na figura 4.4. Os picos satélites formam um duplete de Pake⁹, o qual pode ser atribuído a um par de prótons, com distância H-H da ordem de 2Å, presentes no glicerol e no amido. A linha central pode ser atribuída a superposição de sinais de prótons ^1H dos grupos OH e CH presentes no glicerol.

Uma análise mais detalhada da forma de linha, foi obtida utilizando um programa⁸ capaz de simular o espectro dipolar de sistemas com spin $\frac{1}{2}$. Este programa calcula primeiramente o espectro de pó (Duplete de Pake) e em seguida realiza uma convolução com uma função gaussiana que representa o alargamento dipolar. O resultado desta simulação forneceu uma separação das linhas satélites de 15,1Gauss, o que corresponde a distância internuclear de 1,41Å formado por pares H-H presentes no

ESP. Este resultado é coerente com os resultados obtidos para grupos CH_2 , que apresentam uma separação das linhas satélites da ordem de 12Gauss ($\text{H-H} = 1,82 \text{ \AA}$).

Figura 4.4 – Espectro de RMN do ^1H da amostra AGL medido à 36MHz na temperatura de 163K. Ajuste com duas linhas espectrais: (1) Convolução do espectro de pó com uma forma gaussiana (CH_2), (2) Forma de linha gaussiana central (OH^-).

A fim de verificar se este duplete estava relacionado com a presença de moléculas de água causado pela umidade, analisamos os espectros medidos antes e depois da secagem da amostra. Estes resultados mostraram que o espectro não sofreu nenhuma alteração, sugerindo que o duplete pode estar relacionado com outros prótons presentes na cadeia polimérica, como é o caso do grupo CH_2 , que apresenta em seu espectro um duplete muito semelhante ao da molécula de água, com separação dos picos satélites em aproximadamente 57kHz ou 13Gauss¹⁰. Já a linha central pode, também, estar relacionado com prótons isolados H^+ ou na forma de hidroxilas OH^- .

A figura 4.5 mostra a evolução dos espectros do ^1H em função da temperatura. Podemos verificar a presença de uma rede rígida abaixo de 183K, onde a linha possui uma forma bem alargada, o que parece indicar que os movimentos estão praticamente

congelados. Elevando a temperatura, acima de 213K observamos um estreitamento da linha central, devido à média das interações dipolares do ^1H causadas pelo aumento da mobilidade do ^1H , processo conhecido como “*motional narrowing*” – estreitamento causado pelo movimento. Esta transição do estreitamento da linha de RMN pode ser associada com o início dos movimentos reorientacionais da molécula de glicerol ¹¹. Em mais alta temperatura em aproximadamente 313K a linha de ressonância atinge seu valor residual, nesta região a linha apresenta uma forma muito estreita. Esta linha residual é consequência da inhomogeneidade do campo magnético utilizado para se realizar as medidas de RMN.

Figura 4.5 – Evolução da largura de linha espectral do ^1H medido à 36MHz em função da temperatura.

4.4.2 - Relaxação do ^1H

As figuras 4.6-8 mostram a dependência térmica da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do próton ^1H medido à frequência de 36MHz, para as amostras AGL seca, AGL 40%: H_2O e AGL 90%: H_2O . A relaxação do próton pode ser interpretada em termos das flutuações de campo da interação dipolar, entre prótons presentes no polímero (amido) e no plastificante (Glicerol). Nestes gráficos, podemos observar a presença de um máximo na relaxação caracterizado por algum tipo de movimento iônico e/ou moleculares presentes nas amostras. As amostras: seca, 40%: H_2O e 90%: H_2O apresentaram o máximo da relaxação nas temperaturas de 323K, 283K e 233K respectivamente.

Figura 4.6 – Taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ do próton ^1H para o ESP AGL SECA, em função do inverso da temperatura, medidos na frequência de 36MHz.

Figura 4.7 – Taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ do próton ^1H para o ESP AGL hidratado com 40% de umidade relativa, em função do inverso da temperatura, medidos na frequência de 36MHz.

Figura 4.8 – Taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ do próton ^1H para o ESP AGL hidratado com 90% de umidade relativa, em função do inverso da temperatura, medidos na frequência de 36MHz.

Por se tratar de um eletrólito polimérico gel que apresenta um máximo na relaxação bem definido, podemos utilizar o modelo (BPP) para obtermos uma aproximação dos parâmetros energia de ativação, pré-fator do tempo de correlação e constante de acoplamento dipolar.

Os ajustes utilizando o modelo BPP nos máximos da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) estão ilustrado na figura (4,6-8) para o ^1H . Os parâmetros obtidos estão ilustrados na tabela (4.1).

Tabela 4.1 – Energia de ativação, pré-fator do tempo de correlação e constante de acoplamento dipolar obtidos a partir da taxa de relaxação spin-rede do ^1H

	AGL	SECA	40%	90%
$T(1/T_{1\text{max}})$ (K)	(± 3)	323	283	233
E_a (eV)	($\pm 0,02$)	0,20	0,21	0,23
τ_o (s)	($\pm 0,1 \times 10^{-13}$)	$25,0 \times 10^{-13}$	$4,5 \times 10^{-13}$	$0,20 \times 10^{-13}$
τ_c (300K) (s)	($\pm 0,1 \times 10^{-9}$)	$5,7 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-9}$	$0,2 \times 10^{-9}$
C_d (s $^{-2}$)	($\pm 0,5 \times 10^8$)	$16,5 \times 10^8$	$23,0 \times 10^8$	$36,6 \times 10^8$

Considerando o sistema termicamente ativado utilizando a relação de Arrhenius, podemos estimar os valores para a energia de ativação através da inclinação da curva de relaxação. Do máximo da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) temos $\omega_o\tau_c \sim 0,62$, que aplicado a equação (2.43), permite obter o pré-fator do tempo de correlação (τ_o). Estes valores estão ilustrados na tabela (4.2).

Tabela 4.2 – Energia de ativação, pré-fator do tempo de correlação obtidos utilizando a relação de Arrhenius nos dados da taxa de relaxação spin-rede do ^1H

	AGL	SECA	40%	90%
$T(1/T_{1\max})$ (K)	(± 3)	323	283	233
E_a^{BT} (eV)	($\pm 0,02$)	0,19	0,18	0,21
E_a^{AT} (eV)	($\pm 0,02$)	0,10	0,09	0,14
τ_o (s)	($\pm 0,2 \times 10^{-13}$)	$3,0 \times 10^{-12}$	$1,7 \times 10^{-12}$	$7,9 \times 10^{-14}$
τ_c (300K) (s)	($\pm 0,3 \times 10^{-13}$)	$4,6 \times 10^{-9}$	$1,8 \times 10^{-9}$	$0,3 \times 10^{-9}$

BT – Região de baixa temperatura; AT – Região de alta temperatura.

Podemos verificar na tabela (4.2) que os valores obtidos para a energia de ativação para a região de baixa temperatura diferem dos valores encontrados para a região de alta temperatura, o que mostra uma certa assimetria no máximo da taxa de relaxação spin-rede. Portanto o modelo BPP utilizado anteriormente não se mostrou adequado para o estudo da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) destas amostras. Para efeitos de comparação iremos considerar os valores obtidos pela lei de Arrhenius, ilustrados na tabela (4.2).

Comparando os valores para a energia de ativação e para o tempo de correlação obtidos de ambos os métodos (tabelas 4.1 e 4.2), podemos verificar uma diferença nos resultados, o que era de se esperar, pois estamos tratando de um eletrólito polimérico sólido, sendo que o modelo BPP foi inicialmente proposto para ser aplicado a sistemas líquidos. Portanto utilizaremos como fins de comparação com outros eletrólitos os valores que estão ilustrados na tabela (4.2) obtidos pela lei de Arrhenius. Os valores obtidos para a energia de ativação destas amostras são da mesma ordem que aqueles obtidos em eletrólitos géis a base de amido e hidroxietilcelulose ($E_a = 0,14\text{--}0,24$ eV)^{12,13}. Medidas da taxa de relaxação spin-rede no sistema rotante ($1/T_{1\rho}$) no intervalo de temperatura entre 100K e 300K de polissacarídeos amorfos mostraram uma mobilidade menor para o movimento do próton, onde o tempo de correlação em temperatura

ambiente é da ordem: $\tau_c(300K) \sim 10^{-5}$ s, o qual é muito maior que os obtidos nas amostras de AGL: $\tau_c(300K) \sim 10^{-9}$ s. Entretanto este valor é comparável ao tempo de correlação do próton para movimentos rotacionais das moléculas de glicerol: $\tau_c(300K) \sim 10^{-9}$ s¹¹.

Na figura 4.9 podemos comparar os resultados da taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ em função da temperatura para as amostras AGL seca, AGL 40%:H₂O e AGL 90%:H₂O. Estes resultados mostram que o máximo da taxa relaxação se deslocam para região de baixa temperatura com o aumento da hidratação.

A relaxação nuclear resulta da modulação da interação dipolo-dipolo dos spins nucleares pelos movimentos iônicos e/ou moleculares. Para um sistema que contém um par spin $1/2$, como por exemplo, o par 1H - 1H , em contato com um banho térmico à temperatura T sob influência do campo magnético $B = \omega_o/\gamma$, a relaxação spin-rede tem a forma:

$$T^{-1}(\omega, T) = C J(\omega, T) \quad (4.1)$$

onde C é uma medida da interação dipolo-dipolo ($C \approx \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) / \langle r^6 \rangle$) e $J(\omega, T)$ é a soma da função densidade espectral, que depende da frequência de Larmor e de outros parâmetros que caracterizam os movimentos.

Lembrando que a condição do máximo da relaxação é $\omega_o \tau_c \approx 0.62$, este deslocamento da temperatura do máximo de $1/T_1$ para baixa temperatura, indica um aumento nos movimentos rotacionais dos prótons presentes nas moléculas de glicerol e de água. Isto pode ser comprovado pelos valores obtidos para o tempo de correlação (τ_c), que diminuem com o aumento da hidratação. Paralelamente, a intensidade do

máximo de $1/T_1$ aumenta com a hidratação (tabela 4.1), o que significa que a constante C aumenta, indicando uma diminuição nas distâncias protônicas internucleares. Ambos os fenômenos, deslocamento do máximo da relaxação para baixa temperatura e diminuição das distâncias internucleares, contribuem de forma a facilitar os movimentos rotacionais dos prótons no ESP.

Figura 4.9 – Taxas de relaxação spin-rede $1/T_1$ do próton ^1H para o ESP AGL desidratado, hidratado com 40% e hidratado com 90%, em função do inverso da temperatura, medidos na frequência de 36MHz.

4.4.3 - Forma de Linha do ^7Li

As figuras (4.10-a 4.11-a e 4.12-a) mostram os espectros de RMN do ^7Li medido a 155,4MHz das amostras AGL SECA, AGL 40%:H₂O e AGL 90%:H₂O na temperatura de 183K. Estes espectros apresentam uma linha larga da ordem de ($\Delta H \sim$

35kHz) e uma linha estreita ($\Delta H \sim 7.5\text{kHz}$). O espectro de um núcleo com spin $3/2$ como o ^7Li , consiste de uma linha estreita devido a transição entre os spins $1/2 \leftrightarrow -1/2$ e um duplete devido as transições $3/2 \leftrightarrow 1/2$ e $-1/2 \leftrightarrow -3/2$, como observado na figura (2.15). Entretanto nos eletrólitos poliméricos, normalmente observamos uma distribuição de $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ das transições dos satélites de quadrupólo nuclear abaixo de T_g resultando numa linha alargada. Este fato é atribuído a distribuição de gradiente de campo elétrico nos sítios de lítio, o qual pode ser devido a configuração heterogênea do Li no eletrólito polimérico. A linha associada com a transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$ não é alargada pelo acoplamento quadrupolar em primeira ordem, mas tem uma pequena correção em segunda ordem⁹, mas outras fontes tal como acoplamento dipolo-dipolo dos núcleos vizinhos podem contribuir para a largura da linha de ressonância. As interações ^7Li - ^7Li e ^7Li - ^1H são as principais responsáveis para a largura da linha observada. Assim, poderemos fazer uma estimativa para os valores do segundo momento da linha de ressonância, através das contribuições homonuclear e heteronuclear, ou seja, a partir da relação: $M_2(\text{Li}) = M_2(\text{Li-Li}) + M_2(\text{Li-H})$. A figura (4.10 - b) mostra o espectro de desacoplamento do ^7Li - $\{^1\text{H}\}$ da amostra AGL SECA, podemos observar uma redução da largura de linha do ^7Li de 7,14kHz para 1,27kHz, ou seja, uma redução de 82% da linha de ressonância, o que representa uma contribuição para o segundo momento de $3,25\text{G}^2$ para a interação ^7Li - ^1H , e $0,11\text{G}^2$ para a interação ^7Li - ^7Li . Isto indica uma forte interação entre os núcleos de Li com os núcleos de H do polímero e glicerol. O espectro de desacoplamento do ^7Li - $\{^1\text{H}\}$ obtido para a amostra, AGL 40%.H₂O ilustrado na figura (4.11 - b) mostra uma redução de 7,83kHz para 0,93kHz, ou seja, uma redução de 88% da linha de ressonância, o que representa uma contribuição para o segundo momento de $3,97\text{G}^2$ para a interação ^7Li - ^1H e $0,06\text{G}^2$ para a interação ^7Li - ^7Li . O espectro de desacoplamento do ^7Li - $\{^1\text{H}\}$ obtido para a amostra,

AGL 90%:H₂O ilustrado na figura (4.12 - b) mostra uma redução de 7,9kHz para 0,91kHz, ou seja, uma redução de 88% da linha de ressonância, o que representa uma contribuição para o segundo momento de 4,04G² para a interação ⁷Li-¹H e 0,05G² para a interação ⁷Li-⁷Li. Semelhante comportamento foi observado em eletrólitos poliméricos formado entre poliéteres e perclorato de lítio, como o PEO₈LiClO₄, PPO₈LiClO₄, PEG:LiClO₄ e HEC/DPOE:LiClO₄ onde a interação Li-H determinada do desacoplamento ⁷Li-{¹H} da ordem de 85% à 90%^{9,14,15, 17}. A proporção da área da linha estreita com a área da linha larga corresponde a 40%, o qual está de acordo do valor teórico de 40% esperado para espectro de um spin 3/2 com interação quadrupolar de primeira ordem. Este espectro é semelhante aos observados em eletrólitos poliméricos com sal de lítio¹⁶ e eletrólitos géis poliméricos¹⁸. Estes resultados estão resumidos na tabela (4.3 e 4.4).

Figura 4.10 – Espectros de RMN do ⁷Li, medidos à frequência de 155,4MHz para a amostra AGL SECA, na temperatura de 183K. (a) Espectro do ⁷Li e (b) Espectro de desacoplamento do ⁷Li-{¹H}.

Figura 4.11 – Espectros de RMN do ^7Li , medidos à frequência de 155,4MHz para a amostra AGL 40%, na temperatura de 183K. (a) Espectro do ^7Li e (b) Espectro de desacoplamento do $^7\text{Li} - \{^1\text{H}\}$.

Figura 4.12 – Espectros de RMN do ^7Li , medidos à frequência de 155,4MHz para a amostra AGL 90%, na temperatura de 183K. (a) Espectro do ^7Li e (b) Espectro de desacoplamento do $^7\text{Li} - \{^1\text{H}\}$.

Tabela 4.3 – Resultados obtidos para estimativa da contribuição heteronuclear dos espectros de ^7Li e de desacoplamento do $^7\text{Li}-\{^1\text{H}\}$ das amostras AGL SECA, AGL 40%:H₂O e AGL 90%:H₂O

AGL		$\Delta H_{S/DEC}$ (kHz)	Área (%)	$\Delta H_{C/DEC}$ (kHz)	Área (%)	ΔH_{Li-Li} (%)	ΔH_{Li-H} (%)
AGL SECA	E	7,14	37	1,27	40	18	82
	L	37,1	63	43,7	60	-	-
AGL 40%	E	7,83	40	0,93	43	12	88
	L	34,9	60	31,5	57	-	-
AGL 90%	E	7,9	43	0,91	38	12	88
	L	32,45	57	24,16	62		

Tabela 4.4 – Valores para Segundo momento de Van Vleck obtidos dos espectros de ^7Li e de desacoplamento do $^7\text{Li}-\{^1\text{H}\}$ das amostras AGL SECA, AGL 40%:H₂O e AGL 90%:H₂O

AGL	$M_2(\text{Li})$ (G ²)	$M_2(\text{Li-Li})$ (G ²)	Li-Li (Å)	$M_2(\text{Li-H})$ (G ²)	Li-H (Å)
AGL SECA	3,34	0,11	3,69	3,25	2,5
AGL 40%	4,02	0,06	4,1	3,97	2,42
AGL 90%	4,09	0,05	4,13	4,04	2,41

As figuras (4.13-15) mostram a evolução da forma de linha espectral do ^7Li em função da temperatura para as amostras AGL SECA, AGL 40%:H₂O e AGL 90%:H₂O. Com o aumento da temperatura, podemos observar um estreitamento na linha central e na linha larga. O estreitamento da linha de ressonância é provocado pelos movimentos do íon lítio, processo conhecido como “*motional narrowing*”. O início destes movimentos ocorre quando a taxa das flutuações dos campos dipolares locais e dos gradientes de campo elétrico são da mesma ordem da largura de linha da rede rígida (ΔH_{RL}), ou seja, quando $1/\tau_c \approx \Delta H_{RL}$.

Figura 4.13 - Evolução da forma de linha espectral do ^7Li , medido na frequência de 155,43MHz em função da temperatura da amostra AGL SECA.

Figura 4.14 - Evolução da forma de linha espectral do ^7Li , medido na frequência de 155,43MHz em função da temperatura da amostra AGL 40%.

Figura 4.15 – Evolução da forma de linha espectral do ^7Li , medido na frequência de 155,43MHz em função da temperatura da amostra AGL 90%.

As figuras (4.13-15) mostram a evolução dos espectros do ^7Li em função da temperatura para as amostras AGL SECA, AGL 40%: H_2O e AGL 90%: H_2O . Podemos verificar a presença de uma rede rígida abaixo de 213K, 193K e 183K respectivamente, onde a linha possui uma forma bem alargada, o que parece indicar que os movimentos estão praticamente congelados. Elevando a temperatura, acima de 213K, 193K e 183K respectivamente, observamos um estreitamento da linha central, devido a média das interações dipolares do ^7Li causadas pelo aumento da mobilidade do íon Li^+ . Esta transição do estreitamento da linha de RMN pode ser associada com o início dos movimentos de difusão do Li^+ no complexo polimérico. Em mais alta temperatura em aproximadamente 363K, 283K e 233K respectivamente, a linha de ressonância atinge seu valor residual. Nesta região a linha apresenta uma forma muito estreita, ou seja, os

movimentos nesta região são tão intensos de forma que a média da interação dipolar vai para aproximadamente zero.

Figura 4.16 – Comportamento da largura de linha de RMN do ⁷Li. Medido na frequência de 155,43MHz em função da temperatura da amostra AGL SECA.

Figura 4.17 – Comportamento da largura de linha de RMN do ⁷Li. Medido na frequência de 155,43MHz em função da temperatura da amostra AGL 40%.

Figura 4.18 – Comportamento da largura de linha de RMN do ^7Li . Medido na frequência de 155,43MHz em função da temperatura da amostra AGL 90%.

A figura (4.19) mostra os gráficos sobrepostos da largura de linha em função da temperatura, para as três amostras. Podemos observar que a temperatura de transição da amostra AGL SECA ocorre numa temperatura em torno de 242K, mais elevada que as outras. Já a amostra AGL 40%:H₂O, a transição ocorre numa temperatura de 212K. A amostra AGL 90%:H₂O possui uma temperatura de transição em torno de 190K. Este deslocamento da temperatura de transição para baixas temperaturas com o aumento da hidratação, indica um aumento dos movimentos de difusão do íon lítio no complexo polimérico.

Figura 4.19 – Comportamento da largura de linha de RMN do ^7Li . Medido na frequência de 155,43MHz em função da temperatura.

Utilizando o modelo BPP¹⁵, podemos encontrar uma relação para o processo de estreitamento da forma linha em função da temperatura com o tempo de correlação dos movimentos termicamente ativados, dado por:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{\Delta H(T) - \Delta H_r}{\frac{\pi}{2} \tan \left[\frac{(\Delta H(T) - \Delta H_r)^2}{(\Delta H_{RL} - \Delta H_r)^2} \right]} \quad (4.2)$$

onde ΔH_{RL} é a largura de linha na rede rígida e ΔH_r é a largura de linha residual em altas temperaturas.

A partir do gráfico de $\ln(1/\tau_c)$ em função do inverso da temperatura, é possível obter o valor da energia de ativação E_a dado pelo coeficiente angular da curva, cujos pontos se encontram na região do estreitamento da forma de linha.

Partindo então dos dados da largura de linha do ^7Li em função da temperatura podemos estimar os valores para a energia de ativação sendo: 0,26, 0,29 e 0,30eV para as amostras AGL SECA, AGL 40%:H₂O e AGL 90%:H₂O respectivamente. Estes resultados estão ilustrados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Energia de Ativação obtido da largura de linha, para as amostras AGL SECA, AGL 40%:H₂O e AGL 90%:H₂O

AGL	E_a (eV)	$T_{\text{transição}}$ (K)
SECA	0,26	242 ± 3
40%	0,29	212 ± 3
90%	0,30	190 ± 3

4.4.2 - Relaxação do ^7Li

A figura (4.20) mostra os valores da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li medido à frequência de 155,43MHz em função da temperatura para as amostras AGL SECA, AGL 40%:H₂O e AGL 90%:H₂O. Em cada temperatura, o retorno da componente longitudinal da magnetização ao equilíbrio é adequadamente descrita por uma função exponencial simples, o que fornece um único valor para T_1 . Neste gráfico podemos observar a presença de um máximo da taxa de relaxação spin-rede à 340K, 300K e 248K respectivamente. O máximo da taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ em eletrólitos poliméricos isentos de plastificantes são tipicamente observados em torno de 350-360K. Desta forma, a posição da taxa de relaxação sugere um pequeno aumento na mobilidade do lítio quando o plastificante foi introduzido no eletrólito na amostra AGL SECA.

Figura 4.20 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medidos na frequência de 155,4MHz para as amostras AGL SECA, AGL 40% e AGL 90%.

Em se tratando de um núcleo com $I = 3/2$, a taxa de relaxação normalmente é governada por dois mecanismos: (i) relaxação quadrupolar devido ao acoplamento entre o momento de quadrupólo nuclear e as flutuações do gradiente de campo elétrico dos núcleos vizinhos, e (ii) relaxação dipolar produzida pelas flutuações das interações entre os momentos de dipólo magnético nuclear (^7Li - ^7Li e ^7Li - ^1H , na cadeia polimérica)¹⁹⁻²¹.

Utilizando os dados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li , é possível identificar o mecanismo de relaxação dominante (dipolar ou quadrupolar), através da estimativa do valor de $(1/T_1)_D$ e compara-lo com o valor de $(1/T_1)_{\text{Total}}$ medido experimentalmente. A equação para a taxa de relaxação spin-rede é dada por:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{Total}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_Q + \left(\frac{1}{T_1}\right)_D \quad (4.3)$$

onde $(1/T_1)_{\text{Total}}$ é a taxa de relaxação spin-rede total, $(1/T_1)_D$ é a taxa de relaxação spin-rede dipolar e $(1/T_1)_Q$ é a taxa de relaxação spin-rede quadrupolar.

Para calcular o valor de $(1/T_1)_D$, foram utilizadas as equações (2.41) e (2.42), lembrando que $C = \gamma^2 \Delta M_2 \text{ Total}$, onde γ é o fator giromagnético do núcleo (Li: $\gamma = 10397.5 \text{ 1/G}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e $\Delta M_2 \text{ Total}$ corresponde à diferença entre o segundo momento total do ^7Li na rede rígida e na rede residual, que relaciona as interações dipolares Li-Li e Li-H. Os valores de largura de linha na rede residual (0,10kHz) são muito pequenos e portanto não serão considerados no cálculo da relaxação dipolar, uma vez que sua contribuição não provocaria mudanças significativas no resultado. Como a intenção é fazer uma estimativa entre as contribuições dipolares e quadrupolares, a equação (2.35) utilizada para o cálculo, levará em consideração os valores de $M_2(\text{Li})$, $M_2(\text{Li-Li})$ e $M_2(\text{Li-H})$ obtidos dos espectros de ^7Li e dos espectros com desacoplamento $^7\text{Li} - \{^1\text{H}\}$.

Substituindo os valores de ΔM_2 e da frequência de ressonância em que foram realizadas as medidas do ^7Li ($\omega_I = 2\pi \times 155,4\text{MHz}$ e $\omega_S = 2\pi \times 400\text{MHz}$) nas equações (2.41) e (2.42), determinamos o valor teórico de $(1/T_1)_D$ que pode ser utilizado para obter o valor de $(1/T_1)_Q$ através da equação (4.3). Os resultados obtidos estão mostrados na tabela (4.6) e nas figuras (4.21-23). Desta forma podemos verificar que o mecanismo responsável pela relaxação spin-rede do ^7Li é predominantemente quadrupolar.

Figura 4.21 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medidos na frequência de 155,43MHz para a amostra AGL SECA, com seus respectivos cálculos das contribuições dipolares e quadrupolares.

Figura 4.22 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^{7}Li medidos na frequência de 155,43MHz para a amostra AGL 40%, com seus respectivos cálculos das contribuições dipolares e quadrupolares.

Figura 4.23 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ${}^7\text{Li}$ medidos na frequência de 155,43MHz para a amostra AGL 90%, com seus respectivos cálculos das contribuições dipolares e quadrupolares.

O valor de $(1/T_1)_Q$ no máximo da taxa de relaxação depende somente da força da interação quadrupolar, descrita pelo pré-fator da equação (2.36). O cálculo realizado para a estimativa da contribuição quadrupolar das amostras do AGL permitiu

determinar os valores para C_Q (tabela 4.6). Substituindo os valores de C_Q na equação (2.40), podemos determinar o valor para ν_Q de aproximadamente 21kHz, o qual é da mesma ordem dos encontrados para ESP^{18,22}. Este valor é consistente com a meia largura da linha larga do espectro observado nas figuras (4.10-12) da ordem de 18kHz. O valor encontrado para ν_Q de 21kHz é pequeno comparado com outros sistemas, como por exemplo o Li_3N no qual ν_Q é igual a 282kHz para Li1 e 582 kHz para Li2^{16,23}.

Tabela 4.6 – Resultados obtidos para estimativa da contribuição quadrupolar nos dados de relaxação do 7Li das amostras AGL

AGL	SECA	40%	90%
$C_{D(Li-Li)} (s^{-2})$	$0,11 \times 10^8$	$0,61 \times 10^8$	$0,06 \times 10^8$
$C_{D(Li-H)} (s^{-2})$	$3,51 \times 10^8$	$4,29 \times 10^8$	$4,37 \times 10^8$
$C_Q (s^{-2})$	$17,8 \times 10^8$	$14,7 \times 10^8$	$12,3 \times 10^8$
$\nu_Q (kHz)$	21,2	19,3	17,7
$1/T_{1\text{ Total}} (s^{-1})$	2,90	2,57	2,17
$1/T_{1D} (s^{-1})$	0,30	0,42	0,22
$1/T_{1Q} (s^{-1})$	2,60	2,15	1,95
$1/T_{1Q} (\%)$	90	90	90

A partir dos resultados da taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ também podemos estimar os valores para a energia de ativação do 7Li sendo $(0,24 \pm 0,03)eV$ para o AGL SECA, $(0,22 \pm 0,03)eV$ para o AGL 40%:H₂O e $(0,23 \pm 0,03)eV$ para o AGL 90%:H₂O. Estes valores são consistentes com os encontrados em outros eletrólitos sólidos poliméricos com valores que variam entre 0,2 – 0,3 eV²⁴.

A figura 4.24 mostra os valores do tempo de correlação calculado com os parâmetros obtidos da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do 7Li em função do inverso da temperatura. Neste gráfico podemos comparar a mobilidade da cadeia polimérica e do íon Li^+ das amostras AGL em função da hidratação. A amostra AGL SECA apresentou um $\tau_c(300K) = 19,4 \times 10^{-10}s$, o AGL 40%:H₂O apresentou um $\tau_c(300K) = 6,50 \times 10^{-10}s$

e o AGL 90%:H₂O apresentou um $\tau_c(300K) = 1,97 \times 10^{-10}$ s. Estes resultados mostram que o aumento da hidratação no AGL faz diminuir o tempo de correlação, consequentemente aumentando a mobilidade do íon Li⁺ no complexo polimérico. Estes resultados indicam que a mobilidade do íon Li⁺ no AGL é comparável aqueles observados em eletrólitos géis ou plastificantes (PEG:LiCFO₃ e PEO:LiClO₄ com $\tau_c(300K) \approx 1 - 3 \times 10^{-10}$ s)^{16,25}.

Figura 4.24 – Gráfico do tempo de correlação do ⁷Li em função do inverso da temperatura.

É bem conhecido que a adição de plastificantes aumenta a condutividade iônica dos eletrólitos géis poliméricos a favor da dissociação do sal, diminuindo a formação de pares iônicos e aumentando o número dos portadores de carga^{6,7,13}. Segundo M. Forsyth et al.⁶, a interação do lítio no eletrólito gel polimérico muda de Li-polímero para Li-solvente com o aumento da temperatura.

Tabela 4.7 - Parâmetros obtidos dos resultados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) ^7Li das amostras AGL. T_{max} é a temperatura do máximo da taxa de relaxação spin-rede e E_a é a energia de ativação para o movimento que causa a relaxação

AGL	SECA	40%	90%
T_{max} (K)	343	300	248
E_a (eV)	0,24	0,22	0,23
τ_o (s)	$1,8 \times 10^{-13}$	$1,3 \times 10^{-13}$	$2,7 \times 10^{-14}$
τ_c (300K) (s)	$19,4 \times 10^{-10}$	$6,50 \times 10^{-10}$	$1,97 \times 10^{-10}$

4.5 - Referências

- 1- D.C. DRAGUNSKI Tese apresentada no Instituto de química de São Carlos – IQSC – USP - São Carlos 2003.
- 2 – LOURDIM, D.; BIZOT, H; COLONNA P. Antiplasticization in starch-glycerol film? **Journal Applied Polymer Science**, v63, n8, p. 1047-1053,1997.
- 3 - GRAY M.F. **Solid Polymer electrolytes**. New York, VCH 1991 p 245.
- 4 - MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems**. New York Wiley, 1987. p.27-79.
- 5 – RODRIGUES D. Dissertação de mestrado **Influência da Umidade as medidas de Condutividade Iônica de Eletrólitos Sólidos Poliméricos obtidos de Amido Plastificado** – IQSC – USP, São Carlos 2003.
- 6 - ADEBAHR, J., FORSYTH, M., MACFARLANE, D. R., GAVELIN, P., & JACOBSSON, P. (2002). **Solid State Ionics**, 147, 303.
- 7 - CHUNG, S. H., HEITJANS, P., WINTER, R., BZA"UCHA, W., FLORJANCZYK, Z., & ONODA, Y. (1998). **Solid State Ionics**, 112, 153.
- 8 – A.C. BLOISE JR, Tese de Doutorado – **Estudo em Nanocompósitos e Eletrólitos Poliméricos por Ressonância Magnética Nuclear**, São Carlos 2003, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 9 – ABRAGAM, A., **The Principles of Nuclear Magnetism**, Oxford University Press, Oxford (1989).
- 10 – M.V. GIOTTO; **Tese de Doutorado**, IFSC-USP, São Carlos (1997).
- 11 - KOIVULA, E., PUNKKINEN, M., TANTTILA, W. H., & YLINEN, E. E. (1985). **Physical Review B**, 32, 4556.
- 12 - LOPES, L. V. S., DRAGUNSKI, D. C., PAWLICKA, A., & DONOSO, J. P. (2003). **Electrochimica Acta.**, 48, 2021.
- 13 - LOPES, L. V. S., MACHADO, G. O., PAWLICKA, A., & DONOSO, J. P. **Electrochimica Acta.**, v.5,5-19, 3978, 2005.
- 14 - P.G. BRUCE (Ed.), **Solid State Electrochemistry**. Cambridge University Press (1995)
- 15 - C.A. VINCENT, **Progress Solid State Chemistry** 17, 145 (1987).
- 16 - A. JOHANSSON, J. TEGENFELDT, **J. Chem. Phys.** 104, 5317 (1996).
- 17 – C.E.TAMBELLI, J.P. DONOSO, ROSÁRIO, A.V, PAWLICKA, A LENEST, J.F. GANDINI, A **Electrochimica Acta** 4610-11,p. 1665, 2001

- 18 - DONOSO P., GORECKI W., BERTHIER C., DEFENDINI F., POINSIGNON C.,
ARMAND M.B., *Solid state Ionics* 28-30, 969 e 1018 (1988)
- 19 - J.P. DONOSO, M.G. CAVALCANTE, T. BONAGAMBA, O.R. NASCIMENTO,
H. PANEPUCCI, *Electrochimica Acta* 40, 2357 e 2361 (1995).
- 20 - J.P. DONOSO, T. BONAGAMBA, H. PANEPUCCI, L.N. OLIVEIRA, W.
GORECKI, C. BERTHIER, M. ARMAND; *J. Chemical Physics* 98, 10026
(1993).
- 21 - S.H. CHUNG, K.R. JEFFREY, J.R. STEVENS; *J. Chem. Physics* 94 (3), 1803
(1991).
- 22 - C.E. TAMBELLI, Dissertação de Mestrado; **Estudo por Ressonância Magnética
Nuclear do Condutor Protônico $\text{HPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$** , IFSC-USP, São Carlos
1998.
- 23 - W. GORECKI, P. DONOSO, M. ARMAND, BRAZ. *J. Physics*, 22, 194 (1992).
- 24 - S.T.C. NG, M. FORSYTH, D.R. MACFARLANE, M. GARCIA, M.E. SMITH,
J.H. STRANGE. *Polymer* 39 (25), 6261 (1998)
- 25 - M. FORSYTH, M. GARCIA, D.R. MACFARLANE, P. MEAKIN, S. NG, M.E.
SMITH. *Solid State Ionics* 85, 209 (1996)

Conclusões

Neste trabalho foi estudado as propriedades de transporte iônico no eletrólito sólido polimérico amido rico em amilopectina, com 30% de glicerol e sal de lítio (LiClO_4) em função da umidade relativa. Para tanto foram realizados estudos de DSC, TGA, condutividade A.C. e RMN.

O resultado de DSC permitiu obter o valor de T_g em torno de -30°C , bem como, mostrou que o eletrólito é predominantemente amorfo, isto pode ser verificado pelo não aparecimento de picos de fusão do material.

O resultado de TGA mostrou que no intervalo de temperatura de 188°C a 366°C , ocorreu uma grande perda de massa, em torno de 60% em massa que corresponde a degradação do eletrólito.

O resultado de condutividade A.C. mostrou um comportamento do tipo Arrhenius com a temperatura, fornecendo uma energia de ativação de $E_a = 0,35\text{eV}$. O valor obtido para a condutividade a 300K é da ordem de 10^{-4} S/cm . Este resultado sugere que o sal LiClO_4 foi totalmente dissolvido e que o complexo polimérico é amorfo.

Os resultados de RMN do ^1H mostraram a presença de um duplete de Pake sobreposto a uma linha central nos espectros para temperaturas suficientemente baixas ($T = 163 \text{ K}$). A linha central pode ser atribuída a superposição de sinais de prótons ^1H

dos grupos OH e CH presentes no glicerol, enquanto que as linhas satélites do duplete estão relacionadas com um par de prótons H-H. A partir da distância entre os picos deste duplete, foi possível calcular a distância internuclear $r_{\text{H-H}} \approx 2,0 \text{ \AA}$, o que pode estar relacionado com grupos CH_2 presentes no eletrólito.

Através do estudo da largura da linha central do ^1H em função da temperatura, foi observado que o início do estreitamento ocorre em 213K, que pode ser relacionado com o início dos movimentos reorientacionais da molécula de glicerol.

Os resultados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^1H em função da temperatura, mostraram a presença de um máximo na relaxação devido a presença de movimentos iônicos e/ou moleculares presente no eletrólito. Através da relação de Arrhenius foi determinado o valor para a energia de ativação da ordem de 0,2eV. Com o aumento da hidratação no eletrólito foi observado que o máximo da relaxação desloca para baixas temperaturas, o que indica um aumento da mobilidade dos prótons presentes no eletrólito.

Os resultados das medidas RMN de desacoplamento do $^7\text{Li}\{-^1\text{H}\}$, mostraram uma redução da largura de linha do ^7Li da ordem de 7,5kHz para 1kHz, o que representa uma redução da ordem de 82% da linha de ressonância, indicando uma forte interação entre os núcleos de lítio com os núcleos de próton do eletrólito.

Através do estudo da largura da linha central do ^7Li em função da temperatura, foi observado que o estreitamento é provocado pelo início dos movimentos do íon lítio, que ocorrem quando a taxa das flutuações dos campos dipolares locais e dos gradientes de campo elétrico são da mesma ordem da largura de linha da rede rígida (ΔH_{RL}), ou seja, quando $1/\tau_c \approx \Delta H_{\text{RL}}$.

Com o aumento da hidratação do eletrólito, a temperatura de transição do estreitamento da largura de linha desloca-se para baixas temperaturas, o que indica um

aumento dos movimentos de difusão do íon lítio no complexo polimérico. Utilizando o modelo BPP modificado foi possível determinar o valor para a energia de ativação da ordem de 0,28eV.

Os resultados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li em função da temperatura, mostraram a presença de um máximo na relaxação a 340K. Foi verificado que o mecanismo responsável pela relaxação é predominantemente quadrupolar, com ν_Q da ordem de 21kHz, o qual é da mesma ordem dos encontrados para ESP. Através da relação de Arrhenius foi determinado o valor para a energia de ativação da ordem de 0,23eV, consistente com os valores encontrados em outros ESP (0,2 – 0,3eV). Com o aumento da hidratação no eletrólito foi observado que o máximo da relaxação desloca para baixas temperaturas, o que indica um aumento da mobilidade dos íon lítio presentes no eletrólito.

Anexo

Trabalho publicado durante o desenvolvimento do mestrado.

NMR AND CONDUCTIVITY STUDY OF STARCH BASED POLYMER GEL ELECTROLYTES

R. I. Mattos, C. E. Tambelli, J. P. Donoso, R. G. F. Costa and A. Pawlicka

Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 447, pp. 55/[373]–64/[382], 2006

Resumo:

Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (NMR) and complex impedance spectroscopy have been used to study the polymer gel electrolytes formed by amylopectin rich starch, plasticized with glycerol and containing lithium perchlorate. The use of plasticizer enhances the conductivity, which reaches $\sim 10^{-4}$ S/cm at room temperature. The ^7Li NMR decoupling experiments performed at 183K show that 80% of the sub-Tg linewidth is attributable to the heteronuclear Li-H interaction, suggesting a weaker Li – polymer interaction in the plasticized electrolyte when compared with the unplasticized ones. The Li-7 NMR results exhibit the qualitative features associated with the lithium mobility in the polymer gel electrolyte, namely the presence of a well defined Li-7 spin-lattice relaxation maxima at 340 K.