UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

RITAMARA ISIS DE MATTOS

**ESTUDO DE CONTADORES PROTÔNICOS A BASE DE
MACROMOLÉCULAS NATURAIS**

São Carlos,

2011

RITAMARA ISIS DE MATTOS

**ESTUDO DE CONTUDORES PROTÔNICOS A BASE DE
MACROMOLÉCULAS NATURAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientadora: Prof^a Dr^a Agnieszka Joanna Pawlicka Maule

SÃO CARLOS

2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP**

M433e Mattos, Ritamara Isis de Mattos
 Estudo de condutores protônicos a base de
 macromoléculas naturais / Ritamara Isis de Mattos ;
 orientador Agnieszka Joanna Pawlicka Maule. -- São
 Carlos, 2011.

 Tese (Doutorado-Programa de Pós-Graduação Interunidade
 em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
 Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
 Aplicação de Materiais.) -- Escola de Engenharia de São
 Carlos, Instituto de Física de São Carlos; Instituto de
 Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

 1. Eletrólitos poliméricos. 2. Gelatina. 3. Quitosana.
 4. Blendas. 5. Condutor protônico. 6. Polímeros naturais.
 7. Condutividade iônica. 8. RMN. 9. RPE. I. Título.

Dedico esta tese a meu marido Caio, pelo amor,
carinho e dedicação.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço a Prof^a. Dr^a. Agnieszka Pawlicka, pela orientação deste trabalho.

Aos professores Dr. José Pedro Donoso e Dr. Claudio José Magon pela co-orientação, apoio e incentivo no desenvolvimento de todo o trabalho e também pelo carinho e grande amizade.

Aos professores Dr. Alberto Tannús, Dr. José F. Schneider, Dra. Cristina Terrile pelo apoio e pela amizade.

A Dra. Ellen Raphael, pelas boas discussões, sugestões, pela companhia em nossas viagens e pela grande amizade.

Aos Engenheiros Édson L. G. Vidoto e Mateus J. Martins pela grande ajuda com os equipamentos, e por sua amizade.

Ao Dr. José Fernando Lima pela ajuda com as medidas de EPR e por sua amizade.

Aos assistentes de pesquisa: Augusto, Luiz, Márcia, Mauro, Tiago, Silvana, Márcio e Carlos pela realização das análises instrumentais e pelas explicações.

À secretária do grupo de ressonância Nilzeli Nery por toda ajuda e colaboração no decorrer do 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 da vidraria Edivaldo Cardoso pela paciência e apoio.

Aos funcionários da Pós Graduação da Interunidades pela paciência e apoio.

Aos funcionários Italo, Tidis e Denise da gráfica do IFSC pela paciência, apoio e amizade.

Às bibliotecárias e estagiários das bibliotecas: do IFSC, EESC e IQSC pela paciência e apoio.

Aos amigos do laboratório de RMN do IFSC Igor da Silva e Tiago Moraes pelas boas conversas e amizade.

Aos grandes colegas de laboratório do IQSC: Franciani, Juliana, Gilmara, Marins, Lucas, Cesar, Rodrigo, Yurika pela ajuda que sempre me prestaram, pela amizade e companheirismo que neles encontrei.

Aos professores Dr. Guillermo, Dr. Katina e Dr. Manuela pelas sugestões, e por sua amizade.

Aos amigos, Edna, Denise, Silvia, Leandro, Dejair, Fábio, Aline, Antonio, Eliane 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 e IQSC que permitiram a efetivação deste trabalho.

A CAPES, FAPESP, CNPq e FINEP 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 de figura	14
Índice de tabela	18
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	20
RESUMO	22
ABSTRACT.....	24
1 - INTRODUÇÃO.....	26
1.1 - Eletrólitos poliméricos a base de macromoléculas naturais	32
1.2 - Gelatina.....	39
1.3 - Quitosana	42
1.4 - Plastificantes	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46
CAPÍTULO 2 – OBJETIVO.....	55
CAPÍTULO 3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	56
3.1 - PREPARAÇÃO DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS.....	56
3.1.1 – Eletrólito de gelatina com ácido acético	57
3.1.2 – Eletrólito de gelatina com ácido acético e nanopartículas	59
3.1.3 – Eletrólito de gelatina com ácido clorídrico	59
3.1.4 – Eletrólito de quitosana com ácido acético	61
3.1.5 – Eletrólito de blenda gelatina-quitosana com ácido acético	62
3.1.6 – Eletrólito de blenda gelatina-quitosana com ácido clorídrico.....	63
3.1.7 – Eletrólito de blenda agar-quitosana e agar-gelatina.....	64
3.2 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	65
3.2.1 – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	65

3.2.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	66
3.2.3 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	67
3.2.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	68
3.2.5 - ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	68
3.2.6 – TERMOGRAVIMETRIA	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS FILMES A BASE DE GELATINA	71
4.1- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.	71
4.1.1- Resultados de condutividade ac para os filmes de gelatina com ácido acético	71
4.1.2 - Resultados de condutividade ac para os filmes de gelatina com ácido clorídrico	74
4.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	76
4.2.1 - Resultados de RMN do filme de gelatina com ácido acético.....	76
4.2.2 - Resultados de RMN do filme de gelatina com ácido clorídrico	84
4.3 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	88
4.3.1 - Resultados de RPE do filme de gelatina com ácido acético.....	88
4.3.2 - Resultados de RPE do filme de gelatina com ácido clorídrico	93
4.4 - ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	95
4.4.1 - Resultados de UV-vis para os filmes de gelatina com ácido acético	95
4.4.2 - Resultados de UV-vis para os filmes de gelatina com ácido clorídrico.....	96
4.5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	97
4.5.1 - Resultados de MEV para os filmes de gelatina com ácido acético	97
4.5.2 - Resultados de MEV para os filmes de gelatina com ácido clorídrico.....	98
4.6 - ANÁLISES TÉRMICAS	100

4.6.1 - Resultados de TGA para os filmes de gelatina e ácido acético.	100
4.6.2 - Resultados de TGA para os filmes de gelatina e ácido clorídrico.	101
CONCLUSÕES	103
REFERENCIAS.....	106
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS FILMES A BASE DE GELATINA	
CONTENDO DIFERENTES TIPOS DE NANOPARTÍCULAS	109
5.1 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	109
5.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	115
5.3 - ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....	120
5.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	124
5.5 - ANÁLISES TÉRMICAS.....	125
CONCLUSÕES	127
REFERENCIAS.....	128
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS FILMES A BASE DE QUITOSANA	
COM ÁCIDO ACÉTICO	131
6.1- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	131
6.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	135
6.3 - ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....	142
6.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	143
6.5 - ANÁLISES TÉRMICAS.....	145
CONCLUSÕES	146
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148

CAPÍTULO 7 - RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS FILMES DE BLENDA....	150
7.1- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	150
7.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	153
7.3 - ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	158
7.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	159
7.5 - ANÁLISES TÉRMICAS	160
CONCLUSÕES	161
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163
CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES FINAIS	165
APÊNDICE 1	168
APÊNDICE 2	172
APÊNDICE 3	178
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	181
LISTA DE PUBLICAÇÕES ENVOLVIDAS NESTE TRABALHO	182
ARTIGOS SUBMETIDOS	182
TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS	182

Índice de figura

Figura 1.1. Estrutura polipeptídica do colágeno ⁷⁹ .	40
Figura 1.2. Estrutura da gelatina.	40
Figura 1.3-. Fórmula estrutural da quitosana 100% desacetilada.	43
Figura 3.1. - Estrutura química da molécula de glicerol.	57
Figura 3.2 – Foto da célula de condutividade (a) desmontada e (b) montada.	66
Figura 4.1: Logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura para as amostras GACG17 (■), GACG26 (★) e GACG33 (●).	72
Figura 4.2: Logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura para as amostras GHCl BASE e GHCl 01M, 001M e 0001M.	74
Figura 4.3 – Resultados de 1H RMN em função da temperatura. (a) espectros da amostra GACG26 em algumas temperaturas selecionadas, (b) Largura de linha em função da temperatura para as amostras GACG17 (▲) GACG26 (●) e GACG33 (□).e (c) logaritmo de 1/ τ_c em função do inverso da temperatura para a amostra GACG 26, onde o ajuste linear na região do estreitamente segue o modelo Arrhenius Apêndice A2.	77
Figura 4.4: Taxa de relaxação spin-rede (1/T ₁) do 1H em função da temperatura das amostras GACG e matriz (gelatina e formaldeído).	79
Figura 4.5: Ajuste pelo modelo BPP dos dados experimentais da amostra GACG26 supondo a presença de um único mecanismo para a mobilidade protônica.	80
Figura 4.6: Ajuste pelo modelo BPP, supondo a presença de dois mecanismos para a mobilidade protônica, dos dados experimentais da amostra (a) GACG26, (b) GACG17 e (c) GACG33.	81
Figura 4.7 – Esquema dos mecanismos de condução (a) Grotthuss e (b) veicular 10.	83
Figura 4.8 – Resultados de 1H RMN em função da temperatura. (a) espectros da amostra GHCl 01M em algumas temperaturas selecionadas, (b) Largura de linha em função da temperatura para as amostras GHCl 01M (●), GHCl 001M (▲) e GHCl 0001M (□).	85
Figure 4.9 – (a) Taxa de relaxação spin-rede (1/T ₁) do 1H em função da temperatura para as amostras GHCl 01 M (□),GHCl 001 M (Δ), GHCl 0001 M (□) e GHCl BASE (▽). (b) Ajuste pelo modelo BPP dos dados experimentais da amostra GHCl 01M.	86
Figure 4.10: Espectro de EPR-cw, banda X, medido em 30 K da amostra GACG26 dopada com Cu(ClO ₄) ₂ 0,001M.	90
Figura 4.11 – (a) Cobre coordenado com um nitrogênio e três oxigênios e (b).cobre coordenado com quatro oxigênios	91
Figure 4.12: Transformada de Fourier do decaimento de ESEEM da amostra GACG26 dopada com Cu(ClO ₄) ₂ 0,001M. O inset mostra o decaimento temporal do sinal obtido em 3380.	92
Figura 4.13: Espectro de EPR-cw, banda X, medido em 30 K da amostra com ácido clorídrico 0,1 M e dopado com Cu(ClO ₄) ₂ 0,001 M.	93

Figura 4.14: Transformada de Fourier do decaimento de ESEEM da amostra ácido clorídrico 0,1 M dopada com perclorato de cobre 0,001M. O inset mostra o decaimento temporal do sinal obtido em 3300 G.....	94
Figura 4.15: Espectros de UV-vis para as amostras de gelatina com ácido acético.	96
Figura 4.16: Espectros de UV-vis para as amostras a base de gelatina com ácido clorídrico.	97
Figura 4.17 - Microscopia das amostras de GACG17; 26, 33 e BASE com ampliação de 5000x.	98
Figura 4.18 - Microscopia das amostras GHCl BASE, GHCl 01M, GHCl 001M e GHCl 0001M, com ampliação de 5000x.....	99
Figura 4.19 - Curvas termogravimétricas para as amostras GACG17, 26, 33 e BASE.	100
Figura 4.20 - Curvas termogravimétricas para as amostras GHCl 01M, 001M, 0001M e gelatina em pó.....	102
Figura 5.1 – (a) Logaritmo da condutividade em função da temperatura para as amostras com 26% de ácido acético e nanopartículas de óxido de zircônio. (b) Logaritmo da condutividade molar para os mesmos dados experimentais.....	110
Figura 5.2 - (a) Logaritmo da condutividade em função da temperatura para as amostras com 26% de ácido acético e nanopartículas de óxido de estanho. (b) Logaritmo da condutividade molar para os mesmos dados experimentais.....	112
Figura 5.3 - (a) Logaritmo da condutividade em função da temperatura para as amostras com 26% de ácido acético e nanopartículas de ouro. (b) Logaritmo da condutividade molar para os mesmos dados experimentais.	113
Figura 5.4 – Resultados de 1H RMN em função da temperatura. (a) espectros da amostra Zr-2 em algumas temperaturas selecionadas, (b) Largura de linha em função da temperatura para as amostras ZR-2 (▲) Au-3 (□) e Sn-4.....	116
Figura 5.5 Taxa de relaxação spin-rede (1/T1) do 1H em função da temperatura das amostras Au-3 (●), Zr-2 (■), Sn-4 (▲) e GACG26 sem nanopartículas (□).....	117
Figura 5.6 Ajuste pelo modelo BPP (mecanismos 1 e 2) dos dados experimentais das amostras (a) Au-3, (b) Sn-4 e (c) Zr-2.	118
Figura 5.7: Espectros de UV-vis para as amostras a base de gelatina com diferentes quantidades de nanopartículas de óxido de estanho.	121
Figura 5.8 - Espectros de UV-vis para as amostras a base de gelatina com diferentes quantidades de nanopartículas de ouro.	122
Figura 5.9 - Espectros de UV-vis para as amostras a base de gelatina com diferentes quantidades de nanopartículas de zircônio.	123
Figura 5.10 - Microscopia das amostras de GACG26 com nanopartículas. Ampliação: 5000x.	124
Figura 5.11– Curvas termogravimétricas para os filmes de gelatina com ácido acético contendo nanopartículas de ouro e óxidos de zircônio e estanho.....	126
Figura 6.1 – Log da condutividade em função do inverso da temperatura para as amostras Quito1-9 e Base.	132
Figura 6.2 – Espectros de 1H RMN em algumas temperaturas selecionadas para a amostra (a) Base 5% HAC e (b) Quito5.	136

Figura 6.3: Largura de linha ^1H NMR em função da temperatura das amostras Base (a) e Quito2,5,8 (b).....	137
Figura 6.4: Dados da largura de linha ^1H NMR em função da temperatura das amostras de Quito5 e Base 5% HAC, reproduzidos das figuras 6.3(a) e (b).	138
Figura 6.5: (a-c) Taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^1H em função do inverso da temperatura dos filmes Quito2,4,6,8 e Bases. (d) Ajuste pelo modelo BPP dos dados experimentais das amostras Quito5 e Base 5% HAC. Para permitir comparações, o resultado das amostras Quito5 e Base 5% HAC estão reproduzidos nos gráficos.	140
Figura 6.6 – Espectros de UV-vis para os filmes Quito1-9. (a) e Bases (b).	143
Figura 6.7 - Morfologia dos filmes de quitosana Quito1-9, com ampliação de 10.000 vezes.	144
Figura 6.8 – Curvas termogravimétricas dos filmes de quitosana em pó, Quito1-9 e Bases.	145
Figura 7.1 – Logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura para as blendas de gelatina-quitosana em ácido acético e a blenda de gelatina-quitosana em ácido clorídrico.	151
Figura 7.2 – Resultados de ^1H RMN em função da temperatura. (a) espectros em algumas temperaturas selecionadas para a amostra GQHAC, (b) Largura de linha em função da temperatura para as blendas.	154
Figura 7.3: Taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^1H em função do inverso da temperatura das blendas GQHAC, agar-gelatina e agar-quitosana.....	155
Figura 7.4: Ajuste pelo modelo BPP dos dados experimentais das blenda blendas GQHAC (a), agar-gelatina (b) e agar-quitosana (c).	156
Figura 7.5: Espectros de UV-vis para os filmes GQHAC e GQHCl.	158
Figura 7.6 - Microscopia das amostras de das blendas com gelatina-quitosana com ácido acético e ácido clorídrico. Ampliação: 5000x.....	159
Figura 7.7 - Curvas termogravimétricas das blendas GQHCA e GQHCl.	160
Figura A1-1 – O vetor impedância (Z) consiste de uma componente real (Z') e uma componente imaginária (Z'').	168
Figura A1-2 – No caso de um circuito equivalente do tipo RC em paralelo, o lugar geométrico das componentes $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ é uma semi-circunferência de diâmetro R	169
Figura A2-1 – Um pulso de rf é aplicado para produzir um sinal de FID que posteriormente é transformado na linha (ou espectro) de ressonância. A meia largura da linha, a meia altura, está denotada por $\Delta\nu$	173
Figura A2-2 – Um exemplo típico mostrando o estreitamento da linha de NMR que ocorre com o aumento da temperatura. As retas A, B e C representam um ajuste linear dos dados em cada uma das respectivas regiões de interesse.	173
Figura A2-3 – Um primeiro pulso de rf é aplicado para inverter a magnetização nuclear e um segundo pulso para produzir um sinal de FID, que posteriormente é transformado na linha (ou espectro) de ressonância. A integral do espectro (área) é graficada em função do intervalo entre pulsos. A sequência é repetida após um tempo de espera da ordem de $5T_1$	175
Figura A3-1: Espectro de absorção de RPE (a) e sua derivada (b), típico para um íon $S = 1/2$ e $I = 3/2$ em simetria axial. O espectro medido experimentalmente corresponde à derivada do	

espectro de absorção, como aquele mostrado em (b). Parâmetros relevantes das interações magnéticas estão assinalados.....180

Índice de tabela

Tabela 1. Composição dos filmes com ácido acético	58
Tabela 2. Composição dos filmes com ácido clorídrico	60
Tabela 3. Composição dos filmes de quitosana com ácido acético	62
Tabela 4.1 – Energias de ativação para as amostras de SPEs a base de gelatina com ácido acético	73
Tabela 4.2 – Energia de ativação para as amostras com diferentes concentrações de ácido clorídrico	75
Tabela 4.3 – Parâmetros de RMN obtidos do ajuste pelo modelo BPP da taxa de relaxação spin-rede no eletrólito gel polimérico com diferentes concentrações de ácido acético. E_a é a energia de ativação causada pelo movimento de relaxação do próton e τ_0 é o pré-fator exponencial do tempo de correlação, C_d é a constante acoplamento dipolar e T_{max} temperatura do máximo da taxa de relaxação	82
Tabela 4.4 – Parâmetros de RMN obtidos para a taxa de relaxação spin-rede, $1/T_1$, no eletrólito gel polimérico com diferentes concentrações de ácido clorídrico. T_{max} é a temperatura do máximo da taxa de relaxação, E_a é a energia de ativação causada pelo movimento de relaxação do próton e τ_0 é o pré-fator exponencial do tempo de correlação	87
Tabela 4.5: Parâmetros de RPE do Cu^{2+} obtidos da simulação dos espectros experimentais da amostra GACG26 dopada com $Cu(ClO_4)_2$ 0,001M.....	90
Tabela 4.6: Parâmetros de RPE do Cu^{2+} obtidos da simulação dos espectros experimentais da amostra de gelatina com ácido clorídrico e perclorato de cobre.....	93
Tabela 5.1 – Energias de ativação e pH das amostras a base de gelatina com ácido acético e nanopartículas de óxido de zircônio	111
Tabela 5.2 – Energias de ativação e pH das amostras a base de gelatina com ácido acético e nanopartículas de óxido de estanho	113
Tabela 5.3 – Energias de ativação para as amostras a base de gelatina com ácido acético e nanopartículas de ouro	114
Tabela 5.4 - Parâmetros de largura de linha para as amostras contendo nanopartículas de ouro, óxido de estanho e óxido de zircônio.....	116
Tabela 5.5 – Parâmetros de RMN obtidos para a taxa de relaxação spin-rede no eletrólito gel polimérico com diferentes nanopartículas	119
Tabela 6.1 – Valores de condutividade iônica na temperatura ambiente e energia de ativação para os filmes de quitosana	134
Tabela 6.2 - Parâmetros obtidos a partir da largura de linha para os eletrólitos a base de quitosana.	139
Tabela 6.3 – Parâmetros de RMN obtidos para a taxa de relaxação spin-rede do eletrólito polimérico a base de quitosana com diferentes concentrações de ácido acético, sem a adição de glicerol e com diferentes quantidades de glicerol. A temperatura de transição vítrea, T_g NMR, é determinada através do estreitamento de linha de RMN, T_{max} é a temperatura do	

máximo da taxa de relaxação, E_a é a energia de ativação e τ_0 é o pré-fator exponencial do tempo de correlação.....	141
Tabela 7.1 – Valores de condutividade iônica e energia de ativação para as blendas.....	152
Tabela 7.2 – Temperatura de transição vítrea e energia de ativação obtidos da largura de linha do ^1H RMN para as blendas.....	154
Tabela 7.3 – Parâmetros de RMN obtidos da taxa de relaxação spin-rede para as três blendas estudadas. T_{max} é a temperatura do máximo da taxa de relaxação, E_a é a energia de ativação, τ_0 é o pré-fator exponencial do tempo de correlação e $(T_1-1)_{\text{Max}}$ é o máximo da taxa de relaxação	157

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEO : poli(óxido de etileno)
ESPs: Eletrólitos Sólidos Poliméricos
PEGDME: poli(etilenoglicol) dimetil éter
VTF: Vogel-Tammam-Fulcher
WLF: Willians-Landel-Ferry
PEG: poli(etileno glicol)
HEC: hidroxietilcelulose
HPC: hidroxipropilcelulose
PMMA: poli(metacrilato de metila)
DMF: dimetilformamida
TGA: análise termogravimetria
T_g: temperatura de transição vítrea
PVC: poli(cloreto de vinila)
EPGs: eletrólitos poliméricos géis
RMN: Ressonância Magnética Nuclear
RPE: Ressonância paramagnética eletrônica
EPR: *Electron paramagnetic resonance*
HAC: ácido acético
HCl: ácido clorídrico
DSC: calorimetria diferencial de varredura
ac: corrente alternada
MEV: Microscopia de Varredura eletrônica
EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
PEI: poli(etilenoimina)

RESUMO

Esta tese apresenta os resultados do estudo de eletrólitos poliméricos protônicos obtidos a base de gelatina e quitosana, modificadas através da adição de glicerol e formaldeído - ácidos acético ou clorídrico foram adicionados para promover a condutividade iônica dos filmes. Foram também preparadas blendas a partir de gelatina com quitosana, assim como filmes a base de gelatina e nanopartículas.

Com exceção dos filmes com nanopartículas, todos eles possuem boa transparência, estabilidade térmica, maleabilidade, aderência ao vidro e apresentam uma superfície homogênea, sem trincas ou rachaduras.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) dos eletrólitos foram obtidas do estreitamento de linha de RMN. A taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura mostrou um máximo bem definido cuja posição depende da concentração de ácido no caso da gelatina e da quantidade de glicerol no caso da quitosana, refletindo a alta mobilidade do próton nestes eletrólitos. As técnicas de RPE, onda contínua e pulsada, foram utilizadas para o estudo de eletrólitos dopados com CuClO_4 .

Os valores de condutividade iônica dos eletrólitos são da ordem de 10^{-5} S/cm para os filmes de gelatina (com ácido acético ou clorídrico), quitosana e blendas e entre 10^{-6} a 10^{-8} para os eletrólitos de gelatina com nanopartículas. Estes estudos revelaram que a concentração de ácido acético ou clorídrico (na gelatina), influencia a condutividade iônica dos eletrólitos, mas, para o caso das blendas esta influência é pequena. No caso dos filmes de gelatina com nanopartículas, a condutividade diminui de forma significativa. Em relação aos eletrólitos de quitosana a condutividade iônica é influenciada pela quantidade de glicerol adicionado. Verificou-se que o aumento da temperatura até 80°C promove o aumento da condutividade iônica para todos os filmes estudados.

Palavras-chave: gelatina, quitosana, blendas, condutor protônico, Eletrólitos Poliméricos, polímeros naturais, Condutividade Iônica, RMN, RPE.

ABSTRACT

This thesis shows the results from the study of protonic polymer electrolytes obtained from gelatin and chitosan, modified by the addition of glycerol and formaldehyde - acetic and hydrochloric acids are added to promote the ionic conductivity of the films. Blends based on chitosan and gelatin were also prepared, as well as films based on gelatin and nanoparticles.

With the exception of the films with nanoparticles, all samples presented good transparency, thermal stability, flexibility, adhesion to glass and homogeneous surface without cracks.

The glass transition temperature (T_g) of the electrolytes were obtained from the NMR line narrowing. The spin-lattice relaxation rate of the ^1H spin-network as a function of temperature showed a well-defined maximum whose position depends on the concentration of acid in the case of gelatin and on the glycerol content in the case of chitosan, reflecting the high mobility of the protons in the electrolytes. Continuous wave and pulsed EPR techniques were used to study the electrolytes doped with CuClO_4 .

The values of the ionic conductivity of the electrolytes are of the order of 10^{-5} S/cm for the films of gelatin (with acetic or hydrochloric acids), chitosan and blends and from 10^{-6} to 10^{-8} for the electrolytes of gelatin with nanoparticles. These studies revealed that the concentration of acetic or hydrochloric acids (in gelatin), influences the ionic conductivity of the electrolytes but, in the case of blends, this influence is small. In the case of the films based on gelatin with nanoparticles, the ionic conductivity decreases significantly. In relation to the electrolyte based on chitosan, the ionic conductivity is influenced by the amount of glycerol added. It was found that increasing the temperature to 80°C promotes the increase of ionic conductivity for all films studied.

Key words: gelatin, chitosan, blends, proton conductor, polymer electrolytes, natural polymer, ionic conductivity, NMR, EPR.

1 - INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, há grande preocupação por parte de indústria e da sociedade com as formas de se obter, armazenar e distribuir a energia. Procura-se atender as políticas ambientais de modo a minimizar a poluição, por meio da utilização de fontes renováveis e produtos biodegradáveis que não ataquem o meio ambiente e sejam de baixo custo ¹. Baseando-se nessas premissas, o interesse no desenvolvimento de novos materiais sólidos ou géis poliméricos para serem utilizados como eletrólitos têm crescido significativamente ²⁻⁷.

O interesse nos eletrólitos poliméricos está relacionado com suas potenciais aplicações em sensores de gases, músculos artificiais, supercapacitores, janelas eletrocromicas e baterias recarregáveis. As características físico-químicas desses materiais, assim como a descrição de algumas aplicações, têm sido objetos de artigos de revisão de vários autores, e.g. Gray ², Julien e Nazri ³, Tarascon e Armand ⁴, Bruce ⁵, e, recentemente, Sequeira & Santos ⁶. O interesse científico e tecnológico destes materiais pode ser também comprovado pela conferência *International Symposium on Polymer Electrolytes* realizada a cada dois anos desde 1987 ⁷.

Desde sua descoberta, (início do século XX), os polímeros eram vistos como materiais isolantes ⁸. Mais tarde, nos anos 70 ^{9,10} pesquisas mostraram que os polímeros podem conduzir íons. Desta maneira, surgiu o eletrólito sólido polimérico que é formado por íons dissolvidos no próprio polímero, dando origem a uma solução sólida condutora desses íons. As fontes de íons para eletrólitos sólidos geralmente são sais fornecedores de cátions e ânions, ou ainda ácidos, fornecedores de prótons (H⁺). O pequeno tamanho dos íons facilita as suas inserções e movimentações na rede do polímero ^{11,13}. Para poder ser útil como

eletrólito, o polímero deve ter uma boa capacidade de solvatar íons, possuir baixa temperatura de transição vítrea, ter boa estabilidade eletroquímica, resistência mecânica e a possibilidade de formar filmes ^{11,13}. Estudos já realizados mostraram que os valores de condutividade iônica para os eletrólitos sólidos poliméricos aumentam até um valor limite conforme ocorre o aumento na quantidade de íons ^{14,15}. Para melhorar essa condutividade é comum utilizar-se de plastificantes, já que estes aumentam a mobilidade dos íons e diminuem a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, promovem maior flexibilidade e movimentação das cadeias do polímero, e ainda possuem capacidade de separação de cargas, diminuindo a chance de formação de pares iônicos que pode prejudicar a condutividade iônica do eletrólito ¹².

Historicamente, os primeiros plastificantes utilizados foram o carbonato de propileno (PC), o carbonato de etileno (EC) e o dimetil sulfóxido (DMSO) ¹⁶, posteriormente outros plastificantes foram incorporados na preparação de eletrólitos poliméricos como: sorbitol, etileno glicol e glicerol ^{11,13,15,28-31,66}. Como exemplo tem-se o trabalho de Kelly *et al.* ¹⁷, onde relatam que a condutividade do poli(óxido de etileno) com o sal trifluorometano sulfonato de lítio (PEO-(LiCF₃SO₃)) pode atingir 10⁻⁴ S/cm a 40°C, com a adição de 20% de poli(etilenoglicol)dimetil éter (PEGDME). Os autores concluíram que o aumento da condutividade pode ser atribuído ao aumento da mobilidade dos portadores de carga provocados pelo plastificante.

O plastificante PC tem uma constante dielétrica de 64,4, muito maior do que o PEO. Desta maneira, a sua adição no poli(óxido de etileno) pode favorecer, além de aumento da mobilidade iônica, também um aumento nos portadores de cargas ^{11,18}.

Normalmente, as modificações no PEO são promovidas por meio de reações, as quais levam à formação de redes; adição de plastificantes, o que resulta na

formação de blendas poliméricas ou adição de partículas inertes, que levam à formação de compostos ¹⁹⁻²². Outra estratégia é a adição ou a enxertia de PEO com outros sistemas de polímeros não condutores ou propor novos sistemas poliméricos condutores plastificados, os quais contem heteroátomos em sua estrutura. Um exemplo deste último caso podem ser os eletrólitos sólidos poliméricos (ESPs) à base de polímeros naturais como a quitosana ^{23,24,30} ou amido modificado ^{25,11}, hidroxietilcelulose (HEC) enxertada ^{13,,29}. Estes ESPs apresentam bons valores de condutividade iônica da ordem de 10^{-5} S/cm em temperatura ambiente ^{26,27}.

As propriedades físico-químicas favoráveis, somadas a fácil preparação na forma de filmes ^{11,13,28,30,31} ou membranas e a habilidade para formar um contato efetivo entre eletrodo e eletrólito, tornam os eletrólitos sólidos poliméricos mais vantajosos para aplicações em dispositivos eletrocromicos em relação aos eletrólitos líquidos uma vez que diminuem a probabilidade de eventuais vazamentos.

Janela eletrocromica ou dispositivo eletrocromico é essencialmente uma célula eletroquímica onde o eletrodo de trabalho está separado do contra-eletrodo por um eletrólito (sólido, gel ou líquido) e a mudança de cor ocorre devido aos processos de oxidação e redução da camada eletrocromica (material catódico ou anódico), por meio de um potencial aplicado ou corrente elétrica nos eletrodos desta célula. Durante a aplicação deste potencial ocorre a dupla inserção de íons e elétrons e/ou prótons que mudam o estado de oxidação do eletrodo de trabalho e consequentemente sua coloração. A aplicação do potencial contrário provoca à extração dos íons e elétrons e/ou prótons (buracos) inseridos no eletrodo de trabalho e, com isso sua descoloração ^{1,32}.

Com o objetivo de encontrar outras matérias-primas para a função dos condutores iônicos, o nosso grupo de pesquisa começou a estudar os polímeros

naturais, como, derivados da celulose e do amido e a desenvolver e caracterizar eletrólitos sólidos à base desses polissacarídeos ^{11,13,28,30,31}. Estes precursores são interessantes devido à sua farta disponibilidade na natureza, proveniência de fontes renováveis e por serem biodegradáveis.

Os eletrólitos poliméricos géis (aquosos e não aquosos) foram os primeiros materiais pesquisados na área de eletrólitos poliméricos. Kadir *et al.* ^{35, 36} relataram estudos de condutividade iônica nas últimas décadas em eletrólitos polimérico protônicos de PEO/quitosana plastificados com sulfeto de etileno (ES) dopados com nitrato de amônia (NH_4NO_3), os valores de condutividade iônica encontrados pelos autores foi da ordem de 10^{-4} S/cm em temperatura ambiente. Relataram também, os estudos de condutividade iônica em eletrólitos a base de poli(álcool vinílico) (PVA)/quitosana plastificados e sua aplicação em baterias de prótons. D. T. Glatzhofer *et al.* ³⁷ relataram estudos de eletrólitos poliméricos a base de poli(etilenoimina), PEI, em sistemas de ácidos clorídrico e fosfórico por ligações cruzadas. Os valores de condutividade iônica foram da ordem de 10^{-7} S/cm para o sistema em ácido clorídrico em 110°C e 10^{-2} S/cm para o sistema em ácido fosfórico em 150°C . A. Jamaludin *et al.* ³⁸ discutem os estudos de condutividade do eletrólito polimérico gel líquido a base de quitosana com nitrato de amônia e ácido acético e a possível aplicação deste material em baterias protônicas. Han Gao *et al.* ³⁹ desenvolveram um eletrólito polimérico protônico com acetato de polivinila - PVA (como matriz), uma mistura de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PWA) e $\text{H}_4\text{SW}_{12}\text{O}_{40}$ (SWA) onde discutiram a alta condutividade e estabilidade deste material, bem como sua aplicação em capacitores eletroquímicos. J.F. DU *et al.* ⁴⁰ estudaram as propriedades térmicas e elétricas dos eletrólitos poliméricos a base de quitosana com acetato de amônia ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Ayse Alsan *et al.* ⁴¹ examinaram as propriedades de

condução protônica na membrana a base de Poli(vinil ácido fosfórico), PVPA, exertado com poli(glucidyl metacritato), PGMA, através das técnicas de FT-IR, espectroscopia de RMN do ^1H , análises térmicas (DSC e TGA) e espectroscopia de impedância. H.P.S. Missan, *et al.* ⁴² estudaram as propriedades de transporte iônico por FT-IR, RMN, viscosidade e Ph do eletrólito polimérico protônico gel contendo ácido dicarboxílico alifático gelificado com PVDF-HFP (poli(fluoreto vinilideno hexafluoropropileno)). L.S.Ng *et al.* ⁴³ estudaram o efeito da temperatura na performance da bateria de próton com eletrólito polimérico a base de quitosana com nitrato de amônia, plastificado com carbonato de etileno em solução de ácido acético. S.R. Majid *et al.* ⁴⁴ relataram medidas de condutividade ac e constante dielétrica do eletrólito polimérico protônico a base de quitosana com ácido fosfórico e compósitos de quitosana. A. Awadhia *et al.* ⁴⁵ realizaram caracterizações elétricas, térmicas e estruturais do eletrólito gel polimérico de PVA:DMSO:NH₄SCN., concluindo que a condutividade em função da temperatura reflete um comportamento do tipo VTF (Vogel-Tammam-Fulcher).

Posteriormente, foram realizadas pesquisas sobre os eletrólitos poliméricos géis com base no poli(óxido de etileno), PEO ⁴⁶⁻⁵³, com diferentes sais inorgânicos e a introdução de nanopartículas de óxidos inorgânicos, visando melhorar a condutividade dos mesmos. Estes constituem os chamados eletrólitos poliméricos compósitos, que são de grande interesse dos pesquisadores por causa da sua importância para o desenvolvimento de baterias do estado sólido ^{33,34}.

Na última década, a dinâmica da condução protônica tem sido extensivamente estudada. Przyłuski *et al.* ^{54,55}, relataram medidas de condutividade, análise térmica (DSC) e espectroscopia de infra-vermelho em hidrogel de poli(acrilamida) com H₃PO₄ e H₂SO₄ e discutiram a influencia da concentração de

ácido e água no mecanismo de transporte do próton. Wieczorek *et al.* ⁵⁶, discutiram o efeito do solvente nas propriedades físico-químicas do eletrólito gel condutor não aquoso. Utilizando a ressonância magnética nuclear (NMR) sob gradiente de campo pulsado (PFG-NMR), Chung *et al.* ⁵⁷, estudaram o efeito da mobilidade das espécies de fósforo sobre a mobilidade protônica, em eletrólitos géis a base de metil metacrilato e matrizes poliméricas de glicidil metacrilato contendo H_3PO_4 deuterado e plastificado com carbonato de propileno, dimetilacetamida e dimetilformamida (DMF). Jeffrey *et al.* ^{58,59}, relataram medidas de condutividade elétrica, viscosidade, ^2H e ^{31}P PFG-NMR, no eletrólito gel formado por ácido fosfórico deuterado dissolvido em DMF e poli(glicidil metacrilato) (PGMA). Qiao *et al.* ⁶⁰, relataram medidas de condutividade, espectroscopia no infra-vermelho (FTIR) e análises térmicas (DSC) para eletrólitos géis não-aquosos formados por óxido de polietileno modificado com poli (metacrilato) (PEO-PMA) plastificado com poli (etileno glicol) - dimetil éter (PEGDE) e contendo H_3PO_4 . Os autores identificaram interação protônica entre o ácido e a matriz PEO-PMA e o plastificante aprisionado no gel. Morita *et al.* ⁶¹, relataram medidas de condutividade e examinaram o comportamento capacitivo do eletrólito gel não-aquoso formado por poli(fluoreto vinilideno hexafluoropropileno) (PVDF-HFP) hidratado com soluções de DMF contendo ácido fosfórico ou ácido trifluoro metanosulfônico. S. Selvasekarapandian *et al.* ⁶² relataram estudos de RNM do estado sólido do ^1H , medidas de difração de raio-x, análise de DSC e medidas de condutividade iônica em eletrólitos poliméricos protônicos a base de PVA/acetato de amônia. Estes autores investigaram o mecanismo de condução protônica deste eletrólito concluindo que o transporte neste material se deve ao íon NH_4^+ e a condutividade iônica que aumenta com o aumento na quantidade de sal ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) até um limite de 12,5 mol%. Harald Waderhaug *et al.* ⁶³ publicou uma

revisão sobre difusão em sistemas poliméricos onde destacou a importância das propriedades de transporte e condução dos íons nos eletrólitos géis poliméricos.

1.1 - Eletrólitos poliméricos a base de macromoléculas naturais

Nos últimos anos houve um aumento nas pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos materiais poliméricos baseados em polissacarídeos e proteínas, não somente visando suas aplicações na indústria alimentícia e farmacêutica, mas também para a indústria eletrônica. Em vários estudos em diversas áreas envolvendo macromoléculas naturais são encontrados trabalhos na área de eletrólitos poliméricos ⁶⁴. Essas pesquisas descrevem estudos das alterações das propriedades físicas e químicas dos polímeros naturais e melhoria das suas características funcionais seja por processos físicos, como a plastificação ou por meio de reações químicas, tais como eterificação, esterificação, enxertia e reações de reticulação ⁶⁵. O objetivo dessas pesquisas é encontrar composições que proporcionem a obtenção de filmes com boas propriedades óticas, mecânicas, bem como a adesão às superfícies de vidro e metal. Além das modificações por reações químicas também têm sido feitas pesquisas sobre o preparo de blendas à base de polissacarídeos, tais como, celulose e seus derivados ^{13,14,28,66,67}, quitosana ⁶⁸⁻⁷⁰, amido ^{11,31,65} ou gelatina ^{14,68,69,71-73}.

Trabalhos recentes nesta área de pesquisa destacaram que os processos de plastificação, isto é, a adição de substâncias de baixo peso molecular aumenta os valores de condutividade iônica destes materiais, o que proporciona o desenvolvimento de uma nova classe de eletrólitos poliméricos géis a base de polímeros naturais ^{11,14,28,65}. Pesquisas sobre a estabilidade eletroquímica,

propriedades condutoras e o preparo de filmes tem sido realizadas⁶⁴ com o objetivo de otimizar a preparação destes eletrólitos poliméricos naturais. Neste campo, a celulose e seus derivados, o amido, agar¹⁵, pectina são polímeros naturais que se mostraram muito atrativos devido à boa formação de filmes com ótimas propriedades mecânicas e sua variedade na natureza^{11,13,15,31,67}. Outro polissacarídeo muito estudado é a quitosana, devido às suas propriedades específicas, tais como biocompatibilidade e bioatividade^{30,65,66}. Como outros derivados de polissacarídeos, a quitosana é biodegradável e pode ser facilmente moldada em filmes finos. Devido a seus grupos de amina distribuídos regularmente ao longo da cadeia polimérica, em solução ácida torna-se um polieletrólito catiônico⁷⁴.

Há duas formas de se obter eletrólitos a base de macromoléculas naturais, (a) via enxertia, levando a formação de redes ou (b) via plastificação que leva a formação de blendas. LeNest *et al.*⁷⁵ relataram a possibilidade da obtenção de eletrólitos sólidos poliméricos através de formação de redes de hidroxietilcelulose (HEC) e hidroxipropilcelulose (HPC) por enxertia destes polímeros com diisocianatos de poli(óxidos de etileno). Schönenberger *et al.*⁷⁶ propôs um novo tipo de eletrólito sólido polimérico baseado em HEC enxertada com poli(óxido de etileno) (PEO) através da reação de condensação de hidroxila (OH) da HEC com diisocianatos de oligômeros de PEO, formando ligações uretana. Regiani *et al.*²⁸, relataram o estudo de filmes transparentes obtidas de hidroxietilcelulose enxertadas com diisocianatos de poli(óxido de etileno) (Jeffamine), após a adição de sal de lítio (LiClO₄). Essas redes revelaram valores de condutividade iônica de $2,1 \times 10^{-5}$ S/cm a 40 °C e $8,8 \times 10^{-4}$ S/cm a 60 °C. Machado *et al.*^{13,77} apresentaram um novo tipo de síntese, via reação a base de Schiff, onde a hidroxipropilcelulose oxidada foi enxertada com

diamina de poli(óxido de etileno) (Jeffamina), mostrando condutividade iônica de $5,9 \times 10^{-6}$ a 23°C e 5×10^{-4} S/cm a 84°C para as amostras com concentração de sal de lítio de $[\text{O}]/[\text{Li}]=6$.

Poucos trabalhos com amido enxertado foram relatados. Dragunski *et al.*^{11,78} apresentaram estudos com filmes de amido de milho rico em amilopectina enxertado com diisocianato de tolueno poli (óxido de propileno), obtendo filmes com boas propriedades mecânicas, formação de ligações uretana, diminuição da fase cristalina e temperatura de transição vítrea (T_g). Esses filmes exibiram condutividade iônica de $3,5 \times 10^{-5}$ S/cm a $1,5 \times 10^{-3}$ S/cm.

Velásquez Morales *et al.*⁷⁹ descreveram a síntese da quitosana oxipropilada enxertada e reticulada com oligo-éter baseado em mono e di-isocianatos, como no caso dos éteres de celulose. As membranas condutoras iônicas foram obtidas através da introdução de bis (trifluorometil sulfonil) imida de lítio ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ - LiTFSI) por difusão a partir de uma solução de acetonitrila, obtendo-se valores semelhantes aos obtidos para as redes de derivados de celulose descritos acima.

Em relação aos trabalhos empregando processos de plastificação para modificação de polímeros, Dragunski *et al.*^{11,65} apresentaram os primeiros resultados de novos eletrólitos sólidos poliméricos baseados em amido de milho rico em amilopectina plastificados com glicerol e contendo LiClO_4 . Foram obtidos filmes transparentes, com baixa temperatura de transição vítrea (T_g) e estrutura predominantemente amorfa, com valores de condutividade iônica de $5,1 \times 10^{-5}$ S/cm em 30°C e $7,2 \times 10^{-3}$ S/cm em 80°C . Pawlicka *et al.*⁷⁴ relataram a influência da fonte de amido na modificação das propriedades dos eletrólitos poliméricos, onde foram preparados e caracterizados diferentes ESPs à base de amido de mandioca modificados, como acetilado, catiónico, oxidado e oxidado e acetilado. Os valores de

condutividade iônica destes filmes variaram de 10^{-6} a 10^{-4} S/cm, sendo os melhores valores de condutividade iônica obtidos para os filmes de amidos oxidados ($1,8 \times 10^{-4}$ S/cm a 32°C e $1,2 \times 10^{-3}$ S/cm a 85°C) e acetilados ($4,5 \times 10^{-4}$ S/cm a temperatura ambiente e $2,4 \times 10^{-3}$ S/cm a 80°C) plastificados com glicerol e contendo LiClO_4 .

Eletrólitos sólidos poliméricos a base de hidroxietilcelulose (HEC) plastificados com glicerol e contendo sal LiCF_3SO_3 foram estudados por Machado *et al.*⁸⁰. O estudo relatou a obtenção de filmes transparentes, com boas propriedades de aderência, estrutura predominantemente amorfa e bons valores de condutividade iônica de $1,07 \times 10^{-5}$ S/cm a 30°C e $1,1 \times 10^{-4}$ S/cm a 83°C .

O primeiro relato sobre eletrólitos poliméricos a base de quitosana foi feito por Morni *et al.*⁸¹, que apresentou condutividade iônica de $2,6 \times 10^{-5}$ S/cm, para as amostras contendo AgNO_3 . Osman *et al.*⁸² e Arof *et al.*⁸³ apresentaram os resultados de quitosana plastificada com carbonato de etileno, com valores de condutividade de cerca de 10^{-5} S/cm, sendo obtidas membranas transparentes, com baixa temperatura de transição vítrea (-87°C) e baixa cristalinidade.

Um sistema de condução iônica à base de borracha natural modificada e plastificada foi descrito por Idris *et al.*⁷¹. Neste estudo os autores prepararam e caracterizaram amostras de epóxido de borracha natural (NR) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) enxertadas, não plastificadas e plastificadas com carbonato de propileno e carbonato de etileno e contendo LiCF_3SO_3 . As amostras não plastificadas apresentaram valores de condutividade iônica de cerca de 10^{-6} - 10^{-5} S/cm, e esses valores aumentam para até 10^{-4} - 10^{-3} S/cm para as amostras plastificadas.

A capacidade das proteínas para formar filmes ou membranas é conhecida há muitos anos. A gelatina também foi um dos primeiros materiais a ser utilizado na

produção de filmes. Como outras macromoléculas naturais, essa proteína é muito promissora no desenvolvimento de novos materiais, uma vez que é abundante e biodegradável, tem baixo custo, não é tóxica e forma soluções transparentes com elevada viscosidade. Filmes de gelatina são obtidos por solubilização a quente, e desidratação de colágeno, que leva a uma distorção parcial da tripla hélice desta macromolécula. No entanto, para melhorar suas propriedades funcionais, agentes de reticulação como formaldeído, glutaraldeído ou glioxal são utilizados ^{72,73}.

Três diferentes eletrólitos à base de gelatina reticulados com formaldeído, plastificados com glicerol e contendo ou ácido acético ¹⁴ ou LiClO_4 ⁶⁸ ou LiBF_4 ⁶⁹ foram obtidos e caracterizados por Vieira *et al.* No primeiro estudo verificou-se que a quantidade de ácido acético nas amostras condutoras protônicas exerce influência sobre a condução de prótons sendo obtidos altos valores de condução iônica de $4,5 \times 10^{-5}$ S/cm à temperatura ambiente e $3,6 \times 10^{-4}$ S/cm a 80 °C, com 26,3% em peso de ácido acético. No caso dos filmes com LiClO_4 , a quantidade de lítio também influencia a condutividade, até um máximo de 7,9% de sal de lítio, onde a condutividade iônica aumenta de $1,5 \times 10^{-5}$ S/cm à temperatura ambiente a $4,9 \times 10^{-4}$ S/cm a 80 ° C. Um estudo mais recente ⁶⁹ utilizando planejamento fatorial do tipo 2^2 com duas variáveis: glicerol e LiBF_4 , sobre os eletrólitos de polímero à base de gelatina e LiBF_4 revelou que o efeito do plastificante sobre os resultados de condutividade iônica é muito mais importante do que o efeito do sal de lítio ou o efeito da interação de ambas as variáveis. Também neste caso os valores de condutividade iônica à temperatura ambiente foram obtidos na faixa de 10^{-5} S/cm.

Segundo Oliveira *et al.* ⁸⁴, para que o eletrólito polimérico de gelatina possa ser aplicável em dispositivos eletrocromicos ele deve apresentar transparência, alta

viscosidade, mesmo em meio de alta acidez e suportar um bom intervalo de potencial aplicado, assim como súbitas variações de temperatura.

Torresi *et al.* ^{84,85}, apresentaram resultados promissores de um dispositivo eletrocromico usando-se uma camada eletrodepositada de bismuto num sistema com eletrólito a base de gelatina comercial. Essas publicações incentivaram integrantes do nosso grupo de pesquisa a confeccionar janelas eletrocromicas com eletrólito à base de gelatina. Os resultados obtidos foram muito promissores (funcionamento de 10.000 ciclos com diferença entre estado colorido e transparente de ~ 15%) já foram publicados ⁸⁶ e, há mais de 4 anos, foi iniciado um estudo sistemático deste material em busca da melhor composição, para a sua eventual aplicação ^{14,87}.

Como pode ser observado acima, não são muitos os estudos envolvendo macromoléculas naturais como matrizes para obtenção de eletrólitos sólidos ou géis com o objetivo de serem aplicadas em dispositivos eletroquímicos. Através dessa pequena revisão podemos observar que tanto os valores de condutividade iônica (~ 10^{-4} S/cm) quanto as propriedades físico-químicas estrutura superficial homogênea, caráter amorfo, estabilidade térmica e principalmente, transparência são bastante promissoras. Esta revisão revelou também diferenças entre amostras enxertadas e plastificadas, assim como, marcantes diferenças nos valores de condutividade iônica dos eletrólitos com diferentes cargas iônicas.

Com o objetivo de desenvolver e caracterizar novos sistemas a base de polímeros naturais para serem utilizados como condutores protônicos e eventualmente aplicados em dispositivos eletrocromicos, propomos o estudo de gelatina com ácido acético e clorídrico, quitosana com ácido acético e blendas a base de gelatina e quitosana com ácido acético e clorídrico. Essas macromoléculas

são interessantes devido à sua farta disponibilidade na natureza, proveniência das fontes renováveis e biodegradáveis.

Os estudos em eletrólitos poliméricos e suas respectivas blends e compósitos estão sendo desenvolvidos no IFSC e no IQSC da USP desde 1989. A partir de 2007 começamos investigar um novo eletrólito polimérico formado por uma gelatina plasticizada com glicerol e contendo um ácido acético para promover a condução protônica. Os filmes são caracterizados por difração de raios-x, calorimetria diferencial e por espectroscopia de impedância (medidas de condutividade elétrica). A técnica de ressonância magnética Nuclear foi utilizada para caracterizar a mobilidade das espécies protônicas. Os resultados destes estudos foram apresentados nos seguintes congressos internacionais: (i) 9th *International Conference on Frontiers of Polymer and Advanced Materials* realizada na cidade de Cracóvia, Polônia (2007); (ii) 11th *International Symposium on Polymer Electrolytes* realizada em Portugal (2008); (iii) 10th *International Conference on Frontiers of Polymer and Advanced Materials* realizada na cidade de Santiago, Chile (outubro 2009); (iv) 12th *International Symposium on Polymer Electrolytes* realizada na cidade de Padova, Itália (2010) e (v) 11th *International Conference on Frontiers of Polymer and Advanced Material* realizada em Sud Africa (2011). Nestes anos todos foram publicados vários artigos relatando os resultados destes estudos na revista *Molecular Crystals & Liquid Crystals* e na *Electrochimica Acta*. A lista completa dos artigos publicados resultantes dos estudos realizados nesta Tese pode ser encontrada no final da Tese.

1.2 - Gelatina

A utilização da gelatina em eletrólitos poliméricos se torna eficiente porque esta macromolécula possui as características necessárias citadas anteriormente. Somado a isso, a gelatina é uma substância não-tóxica, de baixo custo, biodegradável e forma soluções transparentes de alta viscosidade.

A gelatina comercial é um alimento natural proveniente de matéria-prima com alto teor de colágeno. Este colágeno é uma proteína retirada de peles de suínos e bovinos e ossos de peixes e bovinos sendo, em sua forma natural, uma escleroproteína, também nomeada como uma proteína fibrosa composta de uma cadeia de polipeptídeos com cerca de 1.050 aminoácidos. Três destas cadeias se arranjam de forma helicoidal, gerando uma tripla hélice no local da junção dos aminoácidos glicina, prolina e hidroxyprolina (figura 1.1). Essa hélice é formada através de pontes de hidrogênio e detectada por UV num comprimento de onda aproximado de 180 nm^{88,89}.

Figura 1.1. Estrutura polipeptídica do colágeno ⁹⁰.

As fibras de colágeno se originam da superposição de várias triplas hélices. Essas fibras se estabilizam através de ligações cruzadas e, desse modo, originam a estrutura de rede tridimensional responsável pela insolubilidade do colágeno. Entretanto, o colágeno se torna solúvel numa hidrólise forte.

A gelatina (figura 1.2) é formada por cerca de 20 aminoácidos distintos, sendo um terço destes referentes à glicina, 22% à prolina e hidroxiprolina e o restante aos demais aminoácidos.

Figura 1.2. Estrutura da gelatina.

A sua estrutura típica é formada pelos seguintes aminoácidos: -Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-, sendo Ala – alanina, Gly-glicina, Pro-prolina, Arg-arginina, Glu-ácido glutamínico e Hyp-hidroxiprolina.

A composição da gelatina comestível comercial é de 84 a 90 % de proteína, 8 a 12% de água e 2 a 4 % de sais minerais. Essa gelatina não contém carboidratos, gorduras, colesterol ou purina, sendo livre de conservantes ⁸⁹.

Em toda proteína, os aminoácidos se juntam por meio de ligações peptídicas. Essas ligações são oriundas da reação entre o grupo amina (-NH₂) de um aminoácido com o grupo carboxílico (-COOH) de outro aminoácido. Isso é o que ocorre na gelatina, principalmente com os aminoácidos prolina, glicina e hidroxipolina que são os mais abundantes em sua cadeia.

O comportamento físico-químico da gelatina é determinado por características estruturais e pelas condições do meio. Assim, fatores como a série de aminoácidos das moléculas, a estrutura espacial resultante, o pH, a força iônica e reações com outras moléculas, influenciam no seu caráter. Estes fatores são responsáveis pelas principais funções da gelatina, que são: boa textura, formação de gel, absorção de água, função como agente ativo na superfície e como emulsificante ⁸⁸.

A presença de aminoácidos ácidos (ácido glutâmico e ácido aspártico) e básicos (a metionina) em grandes quantidades na estrutura da gelatina proporciona uma ampla gama de propriedades funcionais e filmogênica. Existem dois tipos de gelatina, do tipo A, com menos ligações químicas, proveniente da pele suína e feita com tratamento ácido e a do tipo B, tratada em meio alcalino e extraída de ossos e peles de bovinos.

Sua total solubilização em água é facilmente realizada a temperaturas entre 50 e 60 °C sem que haja alterações nas suas principais características. Contudo, a

sua exposição prolongada a altas temperaturas, cerca de 80 °C acarreta em redução da viscosidade, perda do poder de gelificação e intensificação da cor e consequentemente sua degradação ^{88,89}. Além disso, soluções fortemente ácidas ou fortemente básicas em temperaturas elevadas degradam a gelatina (~ 80°C). Por isso, a adição de ácidos ou bases deve ser feita apenas após a dissolução da gelatina e o seu tempo de repouso estar completo.

1.3 - Quitosana

A quitosana é um polímero proveniente da reação de desacetilação da quitina, um dos polissacarídeos mais abundantes da natureza que faz parte de exoesqueleto de moluscos tais como, camarão, caranguejo e lula, sendo um polissacarídeo de cadeia linear constituído por unidades de 2-acetamida – 2 – desoxi – D – glicopirranose. A quitosana tem em sua cadeia um grupo amino no carbono 2, então é constituída por unidades de 2- amino – 2 – desoxi –D – glucosamina ^{30,91,92}.

Sua estrutura molecular é semelhante à celulose, o amido e a própria quitina, mas com propriedades químicas e físicas diferentes. Principalmente pelo fato de ser um polieletrólito, e ser solúvel em ácidos orgânicos com $\text{pH} \leq 3$, a quitosana em forma de pó torna-se um gel ^{30,93}.

Do ponto de vista estrutural, se acredita que o tipo de estrutura polimérica unitária e a maneira da orientação das cadeias, além do grau de desacetilação, podem fazer com que a macromolécula apresente características hidrofílicas ou hidrofóbicas. Além disso, a ocorrência de mudanças nas cadeias poliméricas da quitosana, principalmente com introdução de agentes reticulantes e plastificantes,

promove as interações inter-cadeias, fazendo com que a afinidade de interação polímero-polímero deixe de existir. Isso, conseqüentemente, leva a predominância da afinidade de interação molecular polímero-plastificante ou polímero-reticulante, afetando a estrutura da quitosana e mudando suas características físicas e químicas

94-108

Figura 1.3-. Fórmula estrutural da quitosana 100% desacetilada.

O estudo do eletrólito polimérico a base de quitosana plastificada é importante para os setores industriais, farmacêuticos, cosméticos, agricultura e na pesquisa acadêmica^{97,98}.

Alguns fatores contribuem para que a quitosana desperte o interesse científico e tecnológico em diversas áreas, dentre estes fatores podemos destacar:

- a) obtenção por síntese natural, b) abundância na natureza, c) poucos antigênicos nos tecidos e órgãos dos animais, d) não tóxico em administração oral e implante em animais, e) processamento em diversas formas como pó fino, flocos, grãos, membranas, fios e géis, f) também como polieletrólitos, g) formação de soluções com viscosidade elevada, h) suscetibilidade a sofrer modificações físicas e químicas, com a interação com outros materiais, formando filmes géis ou membranas poliméricas condutoras elétricas⁹⁹⁻¹⁰¹; i) possuir ação biológica em órgãos e tecidos e células dos animais e vegetais; j) possibilidade de modificação química e enzimática¹⁰². Estas e muitas outras características dão suporte para que este

biopolímero esteja sendo apontado como material, que demonstre potencial de uso e aplicação em diversas áreas.

1.4 - Plastificantes

O plastificante é uma molécula pequena, de baixa volatilidade, orgânico e de natureza química similar a do polímero usado na preparação de ESPs^{11,13,15}.

O processo de plastificação utilizado nesta tese consiste em adicionar o plastificante através de mistura física com as moléculas do polímero para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas. Os plastificantes podem ser sólidos ou, como na maioria dos casos, líquidos de baixa volatilidade e alto ponto de ebulição. Tem sido postulado que a adição do plastificante reduz as forças intermoleculares dos polímeros e aumenta o volume livre. As principais considerações para a seleção de um plastificante com a finalidade de modificar as propriedades de um sistema polimérico são: compatibilidade, permanência e resistência ao envelhecimento. O plastificante deve permanecer na mistura durante o tempo de vida útil do produto. Um plastificante deve ser capaz de se misturar uniformemente e homogeneamente e permanecer no polímero mesmo quando resfriado ou aquecido moderadamente assim como, em temperatura ambiente. O plastificante não pode migrar do material devido à volatilidade, extração ou outras influências do ambiente. Desta maneira para escolher um plastificante deve-se considerar a sua eficiência para modificar as propriedades desejáveis.¹⁰³⁻¹⁰⁵.

Três teorias foram propostas para explicar o mecanismo de plastificação: a teoria da lubrificação, a teoria do gel e a teoria do volume livre^{106,107}.

Teoria da lubrificação: Esta teoria trata a resistência à deformação como resultado da fricção molecular. O plastificante atua como lubrificante interno, facilitando o movimento de uma cadeia em relação à outra, e tornando o processamento (fluxo) mais fácil.

Teoria do gel: Segundo esta teoria o plastificante solvata o polímero e destrói interações (dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio etc) que se estabelecem entre as cadeias poliméricas, substituindo-as por interações polímero-plastificante o que também leva ao afastamento das cadeias, quebra da eventual cristalinidade etc.

Teoria do volume livre: Esta teoria tem origem no conhecimento da temperatura de transição vítrea em polímeros amorfos. Neste caso, as moléculas do plastificante são descritas como moléculas pequenas e, assim, possuem maior volume livre. A adição do plastificante tem o efeito de aumentar o volume livre do polímero plastificado o que leva a uma maior facilidade de movimento das cadeias poliméricas.

O plastificante pode atuar não somente como espaçador molecular; mas também, formar ligações com moléculas do polímero, por interações dipolo-dipolo entre um grupo polar do polímero e um do plastificante. Quanto mais forte for essa interação (polímero-plastificante), menor o efeito do espaçamento, o que torna o produto mais duro e rígido, com conseqüente aumento da temperatura de transição. Porém, quando cada grupo polar do polímero fica ligado a uma ou duas moléculas de plastificante, os grupos polares das cadeias vizinhas ficam protegidos por moléculas de plastificantes sem possibilidade de interagirem entre si e, portanto, pode ocorrer diminuição na temperatura de transição vítrea ¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. Desta forma, a

compatibilidade não ocorre com muitos tipos de plastificantes, apesar de terem parâmetros de solubilidade semelhantes, necessitando-se, também, do conhecimento da constante dielétrica para prever a compatibilidade.

Nesta pesquisa foi escolhido como plastificante o glicerol e como matriz polimérica a gelatina, quitosana e a misturas destas duas macromoléculas. Foram obtidos filmes transparentes com boas propriedades mecânicas e de adesão. Isso porque são moléculas pequenas e com propriedades hidrofílicas, interagindo facilmente com as macromoléculas gelatina e quitosana, que possuem na suas cadeias poliméricas grupos (NH₂), (OH), deste modo, os plastificantes interagem, separando as cadeias poliméricas¹⁰⁹⁻¹¹⁰.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - GREGG, B.A, Endeavour, v.2, n2, p. 52, 1997.
- 2 - F.M. GRAY, Solid Polymer Electrolytes, VHC Publisher, 1991
- 3 - JULIEN C., G.A. NAZRI, *Solid State Batteries: materials design and optimization*, Kluwer Academic Publ., New York, (1994)
- 4 - J.M. TARASCON, M. ARMAND, **Nature**, v. 414, p. 359, 2001
- 5 - BRUCE, P.G. (editor), *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, (1995)
- 6 - C.A.C. SEQUEIRA & D.M.F. SANTOS (editores), *Polymer Electrolytes: Fundamentals and Applications* (Woodhead Publishing, 2010)
- 7 - A. PAWLICKA, J.P. DONOSO. Editorial. 10th International Symposium on Polymer Electrolytes. Special Issue. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 1393 – 1394, 2007
- 8 - SILVA, V. P. R.; CALIMAN, V.; SILVA, G. G. Polymers with ionic conductivity: fundamental challenges and technological potential. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 249-255, 2005.

- 9 - WRIGHT, P. V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide). **British Polymer Journal**, v. 7, p. 319 - 327, 1975.
- 10 - MAGISTIS, A.; SINGH, K. PEO-based polymer electrolytes. **Polymer International**, v. 28, p. 277-280, 1992.
- 11 - DRAGUNSKI, DOUGLAS C., **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido**, Tese (doutorado) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- 12 - SCROSATI, B. Applications of Electroactive Polymers. New York, Chapman & Hall, 1993. 354p.
- 13 - MACHADO, GILMARA DE OLIVEIRA, **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose - hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose**, Tese (doutorado) / Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 14 - VIEIRA, D.; AVELLANEDA, C.; PAWLICKA, A. Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1404-1408, 2007.
- 15 - RAPHAEL, ELLEN. **Estudo de eletrólitos poliméricos à base de agar para aplicação em dispositivos eletrocromáticos** São Carlos, 2010. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo
- 16 - ARMAND, The history of polymer electrolytes, Solid State Ionics 69, 309, 1984; Chung, **Solid State Ionics**, v. 112, p. 153, 1998
- 17 - KELLY I. E.; OWEN, J. R.; STEEL, B. C. H. Poly(ethyleneoxide) electrolytes for operation at near room-temperature. **Journal of Power Sources**, v. 14, n. 13, p. 13 – 21, 1985.
- 18 - HIRANKUMAR, G; SELVASEKARAPANDIAN, S; BHUVANESWARI, M. S; BASKARAN, R; VIJAYAKUMAR, M. Ag⁺ ion transport studies in a polyvinyl alcohol-based polymer electrolyte system. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 10, n. 4, p. 193-197, 2006
- 19 - WANG, B., FENG, L., PENG, X. **Solid State Ionics**, v., 48, p., 204, 1991.
- 20 - KIM, D.W., PARK, J.K., RHEE, R.W. **Solid State Ionics**, v., 83, p., 49, 1996.
- 21 - PRUD'HOMME, J., ROBITAILLE, C. **Macromolecules**, v., 16, p., 665, 1985.
- 22 - STELL, B.C.H., WESTON, J.E. **Solid State Ionics**, v., 7, p., 75, 1982.
- 23 - OSMAN, Z., AROF, A.K. **Electrochimica Acta**, v., 48, p., 993, 2003.
- 24 - DONOSO, J.P., LOPES, L.V.S., PAWLICKA, A., FUENTES, S., RETUERT, P.J., GONZÁLEZ, G. **Electrochimica Acta**, 2007

- 25 - LOPES, L.V.S., DRAGUNSKI, D.C. PAWLICKA, A. DONOSO, J.P. ***Electrochimica Acta***, v. 48, p. 2021, 2003
- 26 - COSTA, R.G.F., HEUSING, S., AVELLANEDA, C.O., AEGERTER, M.A., PAWLICKA, A. ***Molecular Crystals and Liquid Crystals***, v. 447, p. 363, 2006.
- 27 - AL-KAHLOUT, A., PAWLICKA, A., AEGERTER, M. ***Sol. Ener. Mater. Sol. Cells***, v., 90, p., 3583, 2006.
- 28 - REGIANI, A. M. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos à base de polissacarídeos: Síntese e caracterização**. 2000. 161f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- 29 - MACHADO, G.; FERREIRA, H.; PAWLICKA, A. Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes. ***Electrochimica Acta***, v. 50, p. 3827 - 3831, 2005.
- 30 - DANCZUK, M. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de quitosana**. 2007. 126f. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.
- 31 - RAPHAEL, E. **Desenvolvimento de novos materiais a base de polímeros naturais**. – Dissertação (mestrado), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006
- 32 - P.M.S. MONK, R.J. MORTIMER, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and applications*, (VCH, Weinheim, 1995)
- 33 - CROCE, F., APPETECCHI, G.B., PERCI, L., SCROSATI, B., ***Nature***, v. 394, p. 456, 1998.
- 34 - KUMA, B., SCALON, L.G., SPRY, R.J., ***J. Power Sources***, v. 96, p. 337, 2001.
- 35 – M.F.Z. ABDUL KADIR, L. P. T.EO, S.R. MAJID AND A.K. AROF, Conductivity studeis on plasticised PEO/chitosan prnton conducting polymer eletrolyts, ***Materials Research innovation***, v. 13 (3), p. 259, 2009.
- 36 - M.F.Z. KADIR, S.R. MAJID AND A.K. AROF, Plasticized chitosan-PVA blend polymer electrolytes based proton battery, ***Eletrochimica Acta***, v. 55, p., 1475-1482, 2010
- 37 - D. T. GLATZHOFFER, M.J. ERICKSON, R. FRECH, F. YEPEZ, J.E. FURNEAUX, Polymer electrolytes based on cross-linked poly(ethylenimine) hydrochloride/phosphoric acid systems, ***Solid State Ionics***, v. 176, p., 2861-2865, 2005.

- 38 – A. JAMALUDIN AND A.A. MOHAMAD, Application of liquid gel polymer electrolytes base on chitosan-NH₄NO₃ for proton batteries, **Journal of applied Polymer Science**, v, 118, p. 1240-1243, 2010.
- 39 – HAN GAO, QIFENGTIAN AND KERY LIAN, Polyvinyl alcohol-heteropoly acid polymer electrolytes and their application in electrochemical capacitors, **Solid State Ionics**, v., 181, p., 874-876, 2010.
- 40 – J.F. DU, Y BAI, D.A. PAN W.Y. CHU and L.J. QIAO, Characteristics oh proton conducting polymer electrolyte base don chitosan acetate complexed with CH₂COONH₄, **Journal of Science Part B: Polymer Phisics** v., 47, p., 549-544, 2009.
- 41 - AYSE ASLAN, SEVIN UNUGUR ÇELIK, AYHAN BOZKURT, Proton conducting properties of the membranes based on poly(vinyl phosphoric acid) grafted poly(glycidyl methacrylate), **Solid State Ionics** v., 180, p., 1240-1245, 2009.
- 42 - H.P.S. MISSAN, S.S. SEKHON, Ion transport mechanism in próton-conducting gel-type electrolytes: sovent and polymer effects, **Ionics**, v., 15 p., 635-642, 2009.
- 43 – L.S. NG, A.A. MOHAMAD, Effect of temperature on the performance of the proton batteries based on chitosan-NH₄NO₃ – EC membrane. **Journal of Membrane Science**, v., 325, p., 653-657, 2008.
- 44- S.R. MAJID, A.K. AROF, Electrical behavior of proton-conducting chitosan-phosphoric acid-based electrolytes, **Phisica B**, v., 390 p., 209-215, 2007.
- 45 – A. AWADHIA, S.L. AGRAWAL, Structural, thermal and electrical characterizations of PVA:DMSO:NH₄SCN gel electrolytes, **Solid State Ionics**, v., 178, p., 951-958, 2007.
- 46 – J. PRZYLUSKU ; W. WIECZOREX, Increasing the conductivity of polymer solid electrolytesa review, **Solid State Ionics**, v., 36, p., 165-169, 1989.
- 47 - W. WIECZOREX; M. SIEKIERSKI, A description of the temperature dependence of th conductivity for composite polymeric electrolytes by effective medium theory, **J. Applied Physics** v., 76 (4), p., 2220-2226, 1994.
- 48 - W. WIECZOREX; D. RADUCHA; A. ZALEWSKA; J. R. STEVENS, Effect of salt concentration on the conductivity of PEO-based composite polymeric electrolytes, **J. Phys. Chem. B** v., 102, p., 8725-8731, 1998.
- 49 - M. SIEKIERSKI; W. WIECZOREX; J. PRZYLUSKU, A C conductivity studies of composite polymeric electrolytes, **Electrochimica Acta** v., 43 p., 1339-1342, 1998.
- 50 - W. WIECZOREX; J. R. STEVENS; J. PRZYLUSKU, Solid State ionics, v., Composite polyether based solid electrolytes. The lewis acid-based approach, **Solid State Ionics**, v., 85, p., 63-72, 1996.

- 52 - W. WIECZOREK; K. SUCH; S.H. CHUNG, J. R. STEVENS, Comparison of properties of composite polymeric electrolytes based on the oxymethylene-linked poly(ethylene oxide) NaClO₄ electrolyte with polyacrylamide or Al₂O₃ additives, . **Phys. Chem. B** v., 98, p., 9047-9055, 1994.
- 53 – J. PLOCHARSKI; W. WIECZOREK; J. PRZYLUSKU, Applied Physics A solids and surfaces, Mixed solid electrolytes based on poly(ethylene oxide), v.,49, p.,55-60, 1989.
- 54 - J. PRZYTUSKI, Z. POLTARZEWSKI, W. WIECZOREK, **Polymer**, v. 39, p. 4343,1997.
- 55 - W. WIECZOREK, J.R. STEVENS, **Polymer**, v. 38, p. 2057, 1997.
- 56 –W. WIECZOREK, G. ZUKOWSKA, R. BORKOWSKA, S.H. CHUNG, S. GREENBAUM, **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 1427, 2001.
- 57 –S.H. CHUNG, Y. WANG, S.G. GREENBAUM, W. BZDUCHA, G. ZUKOWSKA, W. WIECZOREK, **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 1651, 2003.
- 58 - K.R. JEFFREY, W. WIECZOREK, D. RADUCHA, J.R. STEVENS, J. **Chemical Physics**, v. 110, p. 7474, 1999.
- 59 - K.R. JEFFREY, G.Z. ZUKOWSKA, J.R. STEVENS, J. **Chemical Physics**, v. 119, p.2422, 2003..
- 60 – QIAO, N. YOSHIMOTO, M. ISHIKAWA, M. MORITA, **Chemistry of Materials**, v., 15, p. 2005, 2003.
- 61 – M. MORITA, N. SUMI, N. YOSHIMOTO, M. EGASHIRA, **Electrochemistry**, v. 75, p. 641, 2007.
- 62 - S. SELVASEKARAPANDIAN, G. HIRANKUMAR, J. KAWAMURA, N. KUWATA, T. HATTORI, ¹H solid state NMR studies on the proton conducting polymer electrolytes, **Materials letters**, v. 59 p. 2741-2745, 2005
- 63 - HARALD WADERHAUG, OLIE SODERMAN, D. TOPGARD, Self-diffusion in polymer systems studied by magnetic field-gradient spin-echo NMR methods, **Progress in Nuclear Magnetic Spectroscopy**, v. 56 p., 406-425, 2010.
- 64 - PAWLICKA, A.; DONOSO, J. P. Polymer electrolytes based on natural polymers. In: POLYMER electrolytes: properties and applications. Cambridge: Woodhead Publishing,. p. 632, 2010.
- 65 - DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Starch based solid polymeric electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A, Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 374, p. 561 - 568, 2002.

- 66 - PAWLICKA, A.; DANCZUK, M.; WIECZOREK, W.; ZYGADLO-MONIKOWSKA, E, Influence of plasticizer type on the properties of polymer electrolytes based on chitosan. **Journal of Physical Chemistry. A, Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment, & General Theory**, v. 112, p. 8888 - 8895, 2008.
- 67 - FUENTES, S.; RETUERT P.J.; GONZÁLEZ, G. Lithium ion conductivity of molecularly compatibilized chitosan-poly (aminopropyltriethoxysilane)-poly(ethylene oxide) nanocomposites. **Electrochimica Acta**. v. 53, p. 1417-1421, 2007.
- 68 - VIEIRA, D. F.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A. AC Impedance, X-ray Diffraction and DSC Investigation on Gelatin Based-Electrolyte with LiClO₄. **Molecular Crystals and Liquid Crystals (Philadelphia), Molecular Crystals Liquid Crystals**, v. 485, p. 843 - 852, 2008.
- 69 - VIEIRA, D. F.; PAWLICKA, A. Optimization of performances of gelatin/libf4 based polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 25 1489 - 1494, 2010.
- 70 - REGIANI, A. M; PAWLICKA, A.; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A.; LE NEST, J. F. Celulose enxertada com poliéters. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 3, p. 45 – 50, 1999.
- 71 - IDRIS, R.; GLASSE, M. D.; LATHAM, R. J.; LINFORD, R. G.; SCHLINDWEIN, W. S. J. Polymer electrolytes based on modified natural rubber for use in rechargeable lithium batteries. **Power Sources**, v. 94, p. 206 - 211, 2001.
- 72 - BERGO, P.; SOBRAL, P. J. A. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1285 - 1289, 2007.
- 73 - CARVALHO, R.A.; GROSSO, C. R. F. Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde. **Food Hydrocolloids**, v. 18, p. 717 - 726, 2004.
- 74 - PAWLICKA, A., SABADINI, A., RAPHAEL, E.; DRAGUNSKI, D. Ionic conductivity thermogravimetry measurements of starch-based polymeric electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 485, p. 804, 2008.
- 75 - LeNEST, J. F.; GANDINI, A.; SCHOENENBERGER, C. Elastomeric polymer electrolytes base on crosslinked polyethers: state of the art. **Trends in Polymer Scienci**, v. 2, p. 432 - 437, 1994.
- 76 - SCHOENENBERGER, C.; LE NEST, J. F.; GANDINI A. Polymer electrolytes based on modified polysaccharides. 2. Polyeter-modified cellulotics. **Electrochimica Acta**,v. 40, n. 13-14, p. 2281-2284, 1995.
- 77 - MACHADO G.; PAWLICKA A.; YONASHIRO, M. Solid polymeric electrolytes networks of hydroxycellulose with jeffamine. **Nonlinear Optics Quantum Optics**, v. 32, p. 141-148, 2004.

- 78 - DRAGUNSKI, D.C.; PAWLICKA, A. Preparation and characterization of starch grafted with toluene poly(propylene oxide) diisocyanate. **Materials Research**, v. 4, p. 77-81, 2001.
- 79 - VELAZQUEZ-MORALES, P.; LeNEST, J. F.; GANDINI, A. Polymer electrolytes derived from chitosan/polyether networks. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 10-11, p. 1275 - 1279, 1998.
- 80 - MACHADO, G.; FERREIRA, H.; PAWLICKA, A. Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 3827 - 3831, 2005.
- 81 - MORNIN, N. M.; MOHAMED N. S.; AROF A. K. Silver nitrate doped chitosan acetate films and electrochemical cell performance. **Materials Science and Engineering B-solid state materials for advanced technology**, v. 45, p. 140 - 146, 1997.
- 82 - OSMAN Z.; AROF A. K. FTIR studies of chitosan acetate based polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 8, p. 993-999, 2003.
- 83 - AROF, A. K.; OSMAN, Z.; MORNIN, N. M.; KAMARULZAMAN, N.; IBRAHIM, Z. A. MUHAMAD, M. R. Chitosan-based electrolyte for secondary lithium cells. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 791, 2001.
- 84 - OLIVEIRA, SILVIO CÉSAR DE, **Estudo espectroeletroquímico da deposição de bismuto em meio gelificado: construção de dispositivo eletrocromico de transmitância variável**, Tese (doutorado) – Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos,, 2003.
- 85 - OLIVEIRA SILVIO C. DE, MORAIS, LUÍS CARLOS DE; CURVELO, ANTÔNIO APRÍGIO DA SILVA; TORRESI, ROBERTO MANUEL, *Improvement of thermal stability of an organic-aqueous gel electrolyte for bismuth electrodeposition devices*, **Solar Energy Materials and Solar Cells** Amsterdam, v. 85, n. 4, p. 489-497, 2005.
- 86 – AL KAHLOUT A., AVELLANEDA C. O., LEITE E.R., AEGERTER M. AND PAWLICKA A., *Electrochromic windows with gelatine based gel electrolytes*, **Solar Energy Mater. Solar Cells**, in press, 02/2006.
- 87 - AVELLANEDA, CO; VIEIRA, DF; AL-KAHLOUT, A, **Solar Energy Materials And Solar Cells**, v.,: 92, p: 228-233: 2008.
- 88 - SOUZA, NÚBIA ALVES DE, **Sinterização de nanopartículas NiAl_2O_4 por gelatina comestível**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2005
- 89 - GELITA®: The gelatine group. Disponível em <www.gelita.com>, Acesso em: 2006.

- 90 – http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/21082007/figura1.jpg, acesso janeiro de 2007.
- 91 - SHAHIDI, F., ARACHCHI, J. K. V. Food applications of chitin and chitosans. Trends in Foods. **Science and Technology**, v. 10, p. (37 – 51), (1999)
- 92 - MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. Chitin and Chitosan, versatile polysaccharideos from Marine Animals. **Journal of Chemical Education**, v. 67, p. (927 – 938), (1990)
- 93 – A. PAWLICKA, M. DANCZUK, W. WIECZOREK AND E. ZYGADŁO-MONIKOWSKA. **Influence of Plasticizer Type on the Properties of Polymer Electrolytes Based on Chitosan**. Journal of Physical Chemistry. v. 112, p. 8888-8895, 2008.
- 94 - GOW, N. A. R.; GOODAY, G. W.; RUSSELL, J. D.; WILSON, M. J.; Infrared and X – ray diffraction data on chitins of variable structure. **Carbohydrate Research**, v. 165, p. (105 – 110), (1987).
- 95 - ROBERTS, G. A. **Chitin chemistry**. “ London Macmillan P L. .” p. (349), (1992)
- 96 - RATHKE, T. D; HUDSON, S. M. . Review of Chitin and Chitosan as Fiber and Film Formers, Reviews. Journal. of **Macromolecular. Science**. Chemistry and Physics, v.3, p. (375 – 437), (1994).
- 97 - J. KNAUL, S.M. HUDSON, K.A.M. CREBER. Crosslinking of Chitosan Fibres with Dialdehydes: Proposal of a New Reaction Mechanism. **Journal Polymers. Science; Part B: Polymer Physics** 38, p. (1079-1094) (1999).
- 98 - J. BERGERA, M. REISTA,; J.M. MAYERA,, O. FELTB, R. GURNYB. Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 57, p. (35–52), (2004)
- 99 - SHAHIDI, F., ARACHCHI, J. K. V. Food applications of chitin and chitosans. Trends in Foods. **Science and Technology**, v. 10, p. 37 – 51, 1999
- 100 - KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, p. 1 – 27, 2000
- 101 - OSMAN Z., IBRAHIM Z.A., AROF A.K. Conductivity enhancement due to ion dissociation in plasticized chitosan based polymer electrolytes. **Carbohydrate. Polymers**. V. 44, p. (167-173), 2001
- 102 - HIRANO, S. (1996) Chitin biotechnology applications. Biotechnol. Annu. Rev., 2, 237-258.
- 103 - WANG, F. C. Y. Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography I. Plasticizers. **Journal of Chromatography A**, v. 883, n. 1 - 2, p. 199 - 210, 2000.

- 104 - LORCKS, J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. **Polymer Degradation and Stabability**, v. 59, n. 1 - 3, p. 245 -249, 1998.
- 105 - MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy maize starch: effect of polyols and relative humidity on material properties, **Biomacromolecules**, v. 3, n. 5, p. 1101 - 1108, 2002.
- 106 - RABELO, M. Aditivação de polímeros. São Carlos, Artliber,. p. (242), (2000)
- 107 - WANG, F. C. Y. Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography. I - Plasticizers. **Journal of Chromatography A**, v.883, p.(199-210), (2000).
- 108 - L. S. Ng; A. A. Mohamad. Protonic battery based on a plasticized chitosan- NH_4NO_3 solid polymer electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 163, p. (382–385), (2006)
- 109 - LAZARIDOU, A.; BILIADERIS, C.G. Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition. **Carbohidrate Polimers**, v. 48, n. 2, p. (179-90), (2002)
- 110 - THOMAZINE, M.T.; SOBRAL, P.J.A.; CARVALHO, R. A. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 70, n. 3, p(173-176), (2005).

CAPÍTULO 2 – OBJETIVO

O objetivo da pesquisa sobre os eletrólitos poliméricos a base de gelatina (com ácido acético e clorídrico), quitosana (com ácido acético) e blends de gelatina-quitosana (com ácido acético e clorídrico) é o estudo das suas propriedades de transporte iônico.

A análise da dinâmica das espécies responsáveis pela condutividade foi estudada por EIE e por RMN. A interação dos íons com a cadeia macromolecular foi estudada por RPE.

A finalidade destes estudos é propor novos sistemas géis de condução protônica para futura aplicação em dispositivos eletrocrômicos.

CAPÍTULO 3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 - PREPARAÇÃO DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS

A mobilidade das cadeias da quitosana, da gelatina e das blendas, de modo análogo às do amido, dos derivados de celulose, agar, alginato e pectina, pode ser modificada através da introdução de plastificantes ¹⁻⁴.

O plastificante utilizado neste trabalho foi o glicerol, cuja estrutura química está mostrada na figura 3.1. O glicerol é uma substância orgânica de baixa massa molecular que, ao ser introduzido no material polimérico, promove o afastamento das cadeias pela substituição das forças intermoleculares, polímero-polímero por interações polímero-plastificante, diminuindo as forças de interação intermoleculares no polímero o que leva a um aumento da flexibilidade das cadeias das macromoléculas e, conseqüentemente, auxilia no movimento das cadeias do polímero reduzindo a temperatura de transição vítrea (T_g) ^{5,6} do material.

O glicerol também possui características interessantes e importantes, como alta constante dielétrica ($\epsilon = 47$) que pode aumentar a dissolução dos pares iônicos do ácido aumentando assim a condutividade iônica, ou seja, o glicerol além de plastificar a gelatina, a quitosana e as blendas podem também solvatar os íons ^{7,8}.

Glicerol

Figura 3.1. - Estrutura química da molécula de glicerol.

3.1.1 – Eletrólito de gelatina com ácido acético

Para a preparação dos filmes foi utilizada a gelatina comercial incolor e sem sabor (Oetker®), ácido acético glacial (CH₃COOH) 99,7% solução P.A - da Quemis, glicerol (PA) C₃H₈O₃ com peso molecular de 92,09 g.mol⁻¹, marca Synth e formaldeído (HCHO) 36,5 - 38,0% solução P.A - A.C.S. PM: 30,03 g/mol, marca Synth.

A preparação dos filmes foi realizada através da dissolução de 2,0 g de gelatina em 15 mL água Millipore Milli-Q com condutividade controlada de 18 mΩ⁻¹cm⁻¹ à 25°C, sob agitação magnética e aquecimento a 50°C. Posteriormente, segue-se a adição de 0,75 g, 1,25 g e 1,75 g de ácido acético, retornando a agitação magnética e aquecimento por alguns minutos. Adicionam-se, então, 1,25 g de glicerol e depois de passados 5 minutos de agitação magnética e aquecimento a 50°C, acrescentam-se 0,25 g de formaldeído.

Com a finalidade de facilitar a identificação das amostras, elas foram nomeadas da seguinte maneira: GACG17 para a amostra que contém: gelatina, 0,75 g de ácido acético, glicerol e formaldeído; GACG26 para a amostra que contém gelatina, 1,25 g de ácido acético, glicerol e formaldeído e GACG33 para a amostra

que contém gelatina, 1,75 g de ácido acético, glicerol e formaldeído. Uma quarta amostra, denominada GACG BASE, não contém ácido acético.

A tabela 1 mostra o resumo dos eletrólitos preparados, suas quantidades em gramas e a porcentagem em massa de cada componente.

Tabela 1. Composição dos filmes com ácido acético

Amostra	Gelatina		Ácido acético		Glicerol		Formaldeído	
	(g)	%	(g)	%	(g)	%	(g)	%
GACG17	2,0	47,1	0,75	17,6	1,25	29,4	0,25	5,9
GACG26	2,0	42,1	1,25	26,3	1,25	26,3	0,25	5,3
GACG33	2,0	38,1	1,75	33,3	1,25	23,8	0,25	4,8
GACG BASE	2,0	57,1	0	0	1,25	35,7	0,25	7,1

Após secagem, os eletrólitos foram mantidos em dessecador até a realização das análises de caracterização.

Além do glicerol foram testados outros plastificantes como o sorbitol ($C_6H_{14}O_6$; solução aquosa 70,0%) sorbitol P.S. marca Vetec teor 99%, com peso molecular $182,17 \text{ g.mol}^{-1}$, etileno glicol (EG) PA $C_2H_4(OH)_2$ com peso molecular $62,07 \text{ g.mol}^{-1}$ marca Synth e trietanolamina (TEA) ($C_6H_{15}NO_3$) com peso molecular $149,19 \text{ g/mol}$, marca Synth. O etileno glicol exuda do filme de gelatina com muita facilidade depois de seco deixando a amostra com um aspecto oleoso. O sorbitol deixa as amostras opacas, rígidas e quebradiças. O TEA degrada as amostras, deixando os filmes com cor inicialmente amarelada, alterando-se para marrom após alguns dias, tornando os filmes cada vez mais rígidos com o passar do tempo. Por estes motivos optou-se por utilizar o glicerol, o qual se mostrou compatível com a gelatina.

O glicerol possui grupos OH que são capazes de formar ligações de hidrogênio com a gelatina, permitindo um maior distanciamento entre as cadeias, o que torna os filmes mais maleáveis^{11,12,13}.

O formaldeído é uma molécula polar que possui um grupo carbonila, o qual é capaz de interagir com as cadeias protéicas e permitir a formação de ligações cruzadas (*cross-linking*)¹². Quantidades de formaldeído acima de 0,25 g originaram filmes muito rígidos devido à formação de grande quantidade de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas.

3.1.2 – Eletrólito de gelatina com ácido acético e nanopartículas

Utilizando como base as amostras de gelatina com ácido acético, foram feitos filmes contendo nanopartículas metálicas. As nanopartículas utilizadas foram (1) as de óxido de zircônio, Nyacol ZrO₂, contendo 20% em peso de ZrO₂ e tamanho de partículas de diâmetro entre 5 a 10 nm¹⁰, (2) as de óxido de estanho, Nyacol Sn15, contendo 15% em peso de SnO₂ e tamanho de partículas entre 10 a 15 nm¹⁰ e (3) as de ouro, Au, fornecidas por Juliana Siqueira⁹.

As quantidades de solução de nanopartículas utilizadas variam de 0.0541 a 0.1440 g (óxido de zircônio), 0.0962 a 0.9232 g (óxido de estanho) e 0.06410 a 0.40942 g (ouro).

3.1.3 – Eletrólito de gelatina com ácido clorídrico

A preparação dos filmes foi realizada através da dissolução de 2,0 g de gelatina em 15 mL de solução de ácido clorídrico (HCl; 37 % solução PA da Quemis) com molaridades de 0,1 M, 0,01 M e 0,001 M, sob agitação magnética e aquecimento a 50°C. Posteriormente, adiciona-se 3,0 g de glicerol retornando a agitação magnética e aquecimento a 50°C por 5 minutos. Finalmente adiciona-se

0,25 g de formaldeído retornando a agitação magnética e aquecimento por alguns minutos.

Por fim, a solução é vertida sobre placas Petri e mantida na temperatura ambiente para evaporação da água e formação de filmes.

Novamente, com a finalidade de facilitar a identificação das amostras, elas foram nomeadas da seguinte maneira: GHCI 01M para a amostra que contém gelatina, ácido clorídrico 0,1 M, glicerol e formaldeído; GHCI 001M para a amostra que contém gelatina, ácido clorídrico 0,01 M, glicerol e formaldeído e GHCI 0001M para a amostra que contém gelatina, ácido clorídrico 0,001 M, glicerol e formaldeído. A amostra GHCI BASE não contém ácido clorídrico.

Tabela 2. Composição dos filmes com ácido clorídrico

amostra	Gelatina		HCl	Glicerol		Formaldeído	
	(g)	%	Mol/L	(g)	%	(g)	%
GHCI 01M	2,0	38,1	0,1	3,0	57,1	0,25	4,8
GHCI 001M	2,0	38,1	0,01	3,0	57,1	0,25	4,8
GHCI 0001M	2,0	38,1	0,001	3,0	57,1	0,25	4,8
GHCI BASE	2,0	38,1	0	3,0	57,1	0,25	4,8

A tabela 2 mostra o resumo dos eletrólitos preparados, suas quantidades em gramas e a porcentagem em massa de cada componente. A porcentagem foi calculada com base apenas nas quantidades de gelatina, glicerol e formaldeído, uma vez que a massa de HCl é muito pequena em comparação com as demais.

Foram também preparadas amostras com concentrações de HCl acima de 0,1 mol.L⁻¹, porém não houve formação de filmes; a solução manteve-se no estado de gel mesmo após um longo tempo de secagem. Este comportamento deve-se a alta

concentração de ácido clorídrico que provavelmente deve ter iniciado a degradação da gelatina.

Além dessas foram preparadas outras amostras com quantidades de glicerol abaixo de 1 g e acima de 3 g, resultando em amostras muito rígidas ou muito maleáveis, respectivamente, inviabilizando suas eventuais aplicações em dispositivos eletrocrômicos.

Após secagem os eletrólitos foram mantidos em dessecador até a realização das análises de caracterização.

3.1.4 – Eletrólito de quitosana com ácido acético

Os filmes de quitosana foram preparados através da dissolução de 0,55 g de quitosana (Aldrich identificada pelo número de catálogo 448877-250g, com massa molecular média de $3 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^4$, massa molar monomérica de $161 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, viscosidade 200–800 cps com 1 % de CH_3COOH e grau de desacetilação de 75–85%) em uma solução de ácido acético (55 mL) com diferentes concentrações (2,5, 5 e 10%), sob agitação magnética por 24 horas à temperatura ambiente, até a formação de um gel homogêneo. A solução foi filtrada com papel filtro comum e com membranas de acetato de celulose millipore, de tamanho de poro $0,85 \mu\text{m}$ em um funil de buchner acoplado em kitazato, sob o vácuo. Após o processo de filtragem a solução retorna à agitação magnética adicionando-se diferentes quantidades de glicerol (0,4–1,2 g). Finalmente a solução foi depositada em uma placa Petri e seca por 48 horas em estufa a 50°C . Após secagem os eletrólitos foram mantidos em dessecador até a realização das análises de caracterização

Tabela 3. Composição dos filmes de quitosana com ácido acético

Amostra	Solução HAC	Quitosana		Glicerol		Solução de ácido acético (55 mL)	
	%	(g)	%	(g)	%	(g)	%
Quito1	2,5	0,55	23,7	0,4	17,2	1,375	59,1
Quito2	2,5	0,55	20,2	0,8	29,4	1,375	50,5
Quito3	2,5	0,55	17,6	1,2	38,4	1,375	44
Quito4	5	0,55	14,9	0,4	10,8	2,75	74,3
Quito5	5	0,55	13,4	0,8	19,5	2,75	67,1
Quito6	5	0,55	12,2	1,2	26,7	2,75	61,1
Quito7	10	0,55	8,5	0,4	6,2	5,5	85,3
Quito8	10	0,55	8,1	0,8	11,7	5,5	80,3
Quito9	10	0,55	7,6	1,2	16,6	5,5	75,9
Base 2,5% HAC	2,5	0,55	28,57	0	0	1,375	71,43
Base 5% HAC	5	0,55	16,67	0	0	2,75	83,33
Base 10% HAC	10	0,55	9,09	0	0	5,5	90,91

A tabela 3 mostra o resumo dos eletrólitos preparados, suas quantidades em gramas e a porcentagem em massa de cada componente. Foram preparadas outras amostras com quantidades de glicerol abaixo de 0.4 g e acima de 1.2 g, resultando em amostras muito rígidas ou muito maleáveis respectivamente, inviabilizando suas eventuais aplicações em dispositivos eletrocrômicos.

3.1.5 – Eletrólito de blenda gelatina-quitosana com ácido acético

Os eletrólitos de gelatina com ácido acético (GACG26) e quitosana com ácido acético (Quito5) foram preparados de forma simultânea e separadamente como descrito nos itens 3.1.1 e 3.1.4.

Depois de preparados, os eletrólitos foram misturados em um bequer e colocados sob agitação magnética com aquecimento a 50°C por 20 minutos. Finalmente a solução foi depositada em uma placa Petri e seca por 48 horas em estufa a 50 °C. Após secagem as blendas foram mantidas em dessecador até a realização das análises de caracterização. A amostra foi denominada GQHAC.

3.1.6 – Eletrólito de blenda gelatina-quitosana com ácido clorídrico

M. Danczuk¹⁴ relata detalhadamente a preparação dos filmes de quitosana com ácido clorídrico e suas caracterizações.

Neste trabalho, as blends de gelatina e quitosana contendo ácido clorídrico foram preparadas a partir das soluções dos eletrólitos obtidos simultânea e separadamente como descrito abaixo.

O eletrólito de quitosana foi preparado através da dissolução de 0,55 g de quitosana de peso molecular médio (Aldrich) em uma solução de ácido clorídrico (55 mL) com concentração de $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$ sob agitação magnética por 24 horas à temperatura ambiente, até a formação de um gel homogêneo. A solução foi filtrada com papel filtro comum e com membranas de acetato de celulose Millipore, de tamanho de poro $0,85 \mu\text{m}$ em um funil de buchner acoplado em kitazato sob vácuo. Após o processo de filtragem a solução retorna a agitação magnética adicionando-se 0,8 g de glicerol. Finalmente a solução foi depositada em uma placa Petri e seca por 48 horas em estufa a 50°C . Após secagem o eletrólito foi mantido em dessecador.

O eletrólito de gelatina (GHCl 001M) foi preparado como descrito no item 3.1.3.

Após preparações individuais os eletrólitos foram misturados em um bequer, e colocados sob agitação magnética com aquecimento a 50°C por 20 minutos. Finalmente a solução foi depositada em uma placa Petri e seca por 48 horas em estufa a 50°C . Após secagem, as blends foram mantidas em dessecador até a realização das análises de caracterização. A amostra foi denominada GQHCl.

3.1.7 – Eletrólito de blenda agar-quitosana e agar-gelatina

E. Rapahel ⁴ relata detalhadamente a preparação dos filmes de agar com ácido acético e suas caracterizações.

Neste trabalho, as blendas de agar-gelatina e agar-quitosana contendo ácido acético foram preparadas a partir das soluções dos eletrólitos obtidos simultânea e separadamente como descrito abaixo.

Os eletrólitos de gelatina com ácido acético (GACG26) e quitosana com ácido acético (Quito5) foram preparados de forma simultânea e separadamente como descrito nos itens 3.1.1 e 3.1.4, respectivamente.

Preparou-se os eletrólitos a base de agar com 0,5 g de agar (Sigma-Aldrich) disperso em 25 mL de água Millipore Milli-Q. A dissolução foi feita sob agitação magnética constante e aquecimento (100°C).

Posteriormente, adicionou-se 0,5 g de glicerol, 0,5 g de formaldeído (para promover a reticulação do agar e permitir a formação dos filmes) e uma fonte de prótons, a partir da introdução 1,5 g de ácido acético.

Depois de preparados, os eletrólitos de gelatina e agar foram misturados em um bequer e colocados sob agitação magnética com aquecimento a 50°C por 10 minutos. Então, a solução foi depositada em uma placa Petri e seca por 48 horas em estufa a 50°C. Após secagem as blendas de agar-gelatina foram mantidas em dessecador até a realização dos estudos.

Utilizou-se o mesmo processo descrito acima para a preparação das blendas agar-quitosana.

3.2 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A técnica da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), também conhecida simplesmente por condutividade ac, foi utilizada neste trabalho com a finalidade de medir-se a impedância elétrica das amostras em uma vasta faixa de frequências¹⁵.

A célula utilizada para a determinação da condutividade foi projetada e construída por nós e está representada na figura 3.2. Nesta célula, a amostra fica prensada entre dois eletrodos polidos de aço inoxidável que estão contidos dentro de um cilindro de teflon[®]. O contato elétrico inferior possui uma haste de aço inox onde está soldado um fio. O contato elétrico superior possui uma haste de aço inoxidável (mais longa) vazada, em cujo interior posiciona-se um termopar (próximo da amostra) para aferição da temperatura. Os eletrodos nas extremidades das hastes possuem um diâmetro de 15 mm. Ambos, os contatos elétricos e a amostra, ficam num compartimento isolado do ambiente, sob vácuo.

O aquecimento da célula (da temperatura ambiente até 80°C) foi realizado com auxílio de um forno EDG 5P. O diagrama de impedâncias é obtido através do instrumento Solartron modelo 1260, em um intervalo de frequência de 10 Hz a 1 MHz, com voltagens aplicadas de amplitude de 5 mV. As medidas foram realizadas sob pressão reduzida, obtida com a bomba Edwards 2 de dois estágios.

Figura 3.2 – Foto da célula de condutividade (a) desmontada e (b) montada.

O Apêndice 1 mostra o procedimento experimental utilizado no processamento dos dados obtidos pela técnica EIE.

3.2.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Nos estudos de Ressonância Magnética Nuclear, RMN, dos eletrólitos poliméricos foi utilizado um espectrômetro de convencional em operação no Grupo de Ressonância Magnética do IFSC-USP. Ele é constituído de um eletroímã Varian, modelo V-7200 equipado com peças cônicas, capaz de gerar um campo magnético máximo de 15 kGauss. A alimentação do eletroímã é feita através de uma fonte da Walker Scientific Inc. O sistema de rádio-frequência, rf, é constituído por um gerador de rf, modelo PTS160 (0,1-160MHz; 0,1-1Volt), programador de pulsos e modulador Tecmag e um amplificador de potência de rf Dressle LPPA 13010 (1kW). O sistema de aquisição de sinais é baseado em um digitalizador Nicolet 430. Todo o espectrômetro é controlado por um microcomputador pessoal, que também possui todos os programas necessários para uma primeira análise dos dados.

Este espectrômetro utiliza uma sonda convencional constituída essencialmente por um circuito ressonante LC. Esta sonda está acoplada a um controlador de temperatura Eurotherm 2216e e um termômetro resistivo de platina, PT100, o que permite obterem-se temperaturas estabilizadas na faixa de -120 °C até 120 °C, sendo o caminho desejado (aquecimento ou resfriamento) optável.

O diagrama do espectrômetro, assim como os detalhes de construção da sonda e controle de temperatura, foram discutidos anteriormente ^{16.17}.

Todas as medidas deste trabalho foram realizadas na frequência de Larmor de 36 MHz. O apêndice 2 apresenta com mais detalhes as técnicas experimentais utilizadas.

3.2.3 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Os espectros de RPE foram obtidos na temperatura de 30 K em um espectrômetro Bruker Elexsys E580 operando na banda X (9.5 GHz), pertencente ao Grupo de Biofísica do Instituto de Física de São Carlos, IFSC-USP. Os experimentos de onda contínua, cw, utilizam amplificação sensível à fase com uma modulação de campo magnético de frequência 100 kHz. Os experimentos de ESEEM são efetuados em um valor fixo de campo magnético, posicionado no máximo da espectro cw de absorção e utilizam três pulsos de microonda de 8 ns de duração e potência 1 kW para produzir ecos estimulados.

O apêndice 3 apresenta com mais detalhes as técnicas experimentais utilizadas.

3.2.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura digital marca LEO, modelo 440. Os filmes foram colocados sobre uma fita adesiva de carbono, no porta-amostra de alumínio e recobertas com ouro, com espessura de recobrimento de 20nm. A corrente do feixe utilizado foi de 1 pA e a potência do feixe de 15 kV. Os filmes foram previamente secos antes de serem fixados no porta-amostra.

3.2.5 - ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A técnica de espectroscopia de UV-vis utiliza espectrofotômetro Agilent 8453 e opera em três faixas de comprimento de onda: no ultravioleta de 190 à 400 nm, no visível de 400 a 800 nm e no infravermelho próximo de 800 a 1100 nm. As amostras foram fixadas diretamente no caminho ótico do espectrofotômetro.

3.2.6 – TERMOGRAVIMETRIA

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando um equipamento SHIMADZU TGA-50, cadinho de platina, 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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - GUIMARÃES, Karine Valadares. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de amido plastificado com etileno glicol, carbonato de propileno e mistura de glicol com poli(etileno glicol).**, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- 2 - MACHADO G.O. **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose.** Tese (Doutorado) – Interunidades - Ciências e engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004..
- 3 - DRAGUNSKI, Douglas C.. **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido.** Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- 4 - RAPHAEL, Ellen. **Estudo de eletrólitos poliméricos à base de agar para aplicação em dispositivos eletrocromicos** São Carlos, 2010. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo
- 5 - SOTHORNVIT, R.; REID, D.S.; KROCHTA, J.M. Plasticizer Effect on the Glass Transition Temperature of Beta-Lactoglobulin Films. Transactions of the ASAE, Michigan, v. 45, n. 5, p. (1479-84), (2002)
- 6 - CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, JL.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, v. 45, p. (622-626), (1997).
- 7 - M.Z.A. YAHYA A; A.K. AROF. Effect of oleic acid plasticizer on chitosan–lithium acetate solid polymer electrolytes. European Polymer Journal, v. 39, p. (897–902), (2003).
- 8 - A.S.A. KHIAR, R. PUTEH, A.K. AROF. Conductivity studies of a chitosan-based polymer electrolyte. **Physica B**, v. 373, p. (23–27), (2006).
- 9 – Material doado por Juliana Siqueira, aluna do grupo de polímeros do Instituto de Física de São Carlos.
- 10 - www.nyacol.com acesso dezembro de 2009.
- 11 - KIM, Y.T.; SMOTKIN, E.S. The effect of plasticizers on transport and electrochemical properties of PEO-based electrolytes for lithium rechargeable batteries. Solid State Ionics, v.149, p.29-37, 2002.
- 12 - SCHACHT, E. H. *Polymer chemistry and hydrogel systems*. Journal of Physics: Conference Series 3, Third International Conference on Radiotherapy Gel Dosimetry, p. 22-28, 2004

- 13 - MORITA, M.; ARAKI, F.; KASHIWAMURA, K.; YOSHIMOTO, N.; ISHIKAWA, M. Ionic structure and conductance behavior of plasticized polymeric electrolytes containing multivalent cations. **Electrochimica Acta**, v.45, n.8-9, p.1335-1340, 2000.
- 14 - AGNIESZKA PAWLICKA, MARINS DANCZUK, WLADYSTAW WIECZOREK AND EWA ZYGADŁO-MONIKOWSKA. **Influence of Plasticizer Type on the Properties of Polymer Electrolytes Based on Chitosan**. Journal of Physical Chemistry. v. 112, p. 8888-8895, 2008.
- 15 - MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**: Emphasizing Solid Materials and Systems. New York Wiley, 1987. p.27-79.
- 16 – 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).
- 17 – 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).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS FILMES A BASE DE GELATINA

4.1- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.

4.1.1- Resultados de condutividade ac para os filmes de gelatina com ácido acético

As medidas de condutividade ac em função da temperatura, no intervalo de 300 K e 356 K, foram realizadas utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE.

As forças intermoleculares do plastificante separam as cadeias da gelatina, favorecendo o aumento da condutividade iônica e uma melhora nas propriedades mecânicas. Portanto, a adição do plastificante promove a redução das forças intermoleculares da gelatina e isso ocorre devido à fácil interação dos grupos hidroxilas (OH) do plastificante com os grupos NH_2 , OH ^{1,2}. As moléculas do plastificante atuam entre as cadeias da macromolécula formando interações do tipo polímero-plastificante, reduzindo a cristalinidade, aumentando o volume livre (espaço não ocupado pelas moléculas), diminuindo a energia de ativação dos movimentos das cadeias, o que resulta em um eletrólito flexível e condutor.

O gráfico da figura 4.1 mostra o logaritmo da condutividade em função de $1000/T$ para os filmes de gelatina com 17,6%, 26,3% e 33,3% de ácido acético. A partir destes dados obtemos um mínimo na condutividade iônica a temperatura ambiente (27,6°C) com um valor de $2,9 \times 10^{-6}$ S/cm para GACG17, passando por um

máximo em $4,5 \times 10^{-5}$ S/cm para GACG26, decaindo a $1,5 \times 10^{-5}$ S/cm para CACG33. Assim, o melhor valor de condutividade foi obtido para amostras CACG26, como já observado por Vieira *et al.*³. Também foram observados melhores valores de condutividade em temperaturas mais elevadas. Por exemplo, o filme CACG26 teve um aumento na condutividade iônica de $4,5 \times 10^{-5}$ S/cm à temperatura ambiente para $3,64 \times 10^{-4}$ S/cm à 84,7°C. Além disso, podemos observar que este filme apresentou melhores valores de condutividade para cada temperatura dentro da série abordada (figura 4.1).

Figura 4.1: Logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura para as amostras GACG17 (■), GACG26 (★) e GACG33 (●).

O aumento na concentração de ácido acético contribui para o aumento do número dos portadores de carga até um valor limite de 26%, acima do qual provavelmente ocorre a formação de agregados iônicos ou pares iônicos. A interação dos íons entre si e dos íons com o plastificante - glicerol, que possui os grupos OH – provocam enrijecimento das cadeias poliméricas, aumentando a cristalinidade e a temperatura de transição vítrea (T_g) dos eletrólitos poliméricos, o que causa a perda da mobilidade iônica e, conseqüentemente, a diminuição dos

valores de condutividade. Sendo assim, notamos que a melhor combinação de plastificante com concentração de ácido foi de 26% de ácido acético com 1,25 g de glicerol (figura 4.1).

A linearidade dos dados apresentados concorda com o modelo de Arrhenius para a condutividade, conforme explicado no Apêndice 1, e a tabela 4.1 mostra os resultados obtidos. Podemos observar que a energia de ativação diminui com o aumento da condutividade. Isso é de se esperar uma vez que, até que se atinja o valor limite para a condutividade, o aumento da concentração de portadores de carga facilita a condução iônica diminuindo a energia requerida para esse processo. O eletrólito que possui o maior valor de condutividade também apresentou o menor valor de energia de ativação (26% de ácido acético) como esperado.

Vale lembrar que estudos anteriores de SPE^{1-3,7-9} também seguem o modelo de Arrhenius, indicando que o mecanismo de condução iônica é do tipo *hopping*, ou Grotthuss, ou seja, o transporte dos íons é feito predominantemente com “saltos” de um sítio de solvatação para outro, não sendo significativo o auxílio dos movimentos da cadeia polimérica da matriz macromolecular (mecanismo do tipo veicular), característico aos modelos VTF e WLF⁴⁻⁷.

Tabela 4.1 – Energias de ativação para as amostras de SPEs a base de gelatina com ácido acético

Amostra	E_a (kJ/mol)	Condutividade (S/cm)
GACG26	33	$4,5 \times 10^{-5}$
GACG33	38	$1,5 \times 10^{-5}$
GACG17	50	$2,9 \times 10^{-6}$

4.1.2 - Resultados de condutividade ac para os filmes de gelatina com ácido clorídrico

A figura 4.2 mostra o logaritmo da condutividade em função de $1000/T$ para os filmes de gelatina sem ácido e com 0,001 M, 0,01 M e 0,1 M de ácido clorídrico. Podemos observar que os valores de condutividade, em temperatura ambiente, chegam a um mínimo de $2,9 \times 10^{-6}$ S/cm para a amostra GHCl BASE, passando por um máximo em $2,9 \times 10^{-5}$ S/cm para a amostra GHCl 01M e decrescem para $4,6 \times 10^{-6}$ S/cm para amostra GHCl 0001M. Assim, o melhor valor de condutividade foi obtido para a amostra com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido clorídrico.

Figura 4.2: Logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura para as amostras GHCl BASE e GHCl 01M, 001M e 0001M.

Em relação à concentração de HCl, pode-se dizer que a condutividade aumentou ao passar de 0,001 para $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, indicando o aumento do número de portadores de carga e, conseqüentemente, causando um aumento da condutividade.

A figura 4.2 revelou também um aumento das condutividades iônicas com o aumento da temperatura para todas as amostras, como em todos os casos de ESPs citados na literatura. Um exemplo disso é a amostra GHCl 01M na qual a

condutividade passou de $2,9 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ a $24,8^\circ\text{C}$ para $6,1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a $84,3^\circ\text{C}$. Todos os filmes dessa série seguem a relação de Arrhenius mostrada anteriormente, como já observado nos estudos anteriores de SPE plastificado ^{1,2,7-9}.

A tabela 4.2 mostra os valores da energia de ativação para as amostras estudadas. Podemos observar que a energia de ativação diminui com o aumento da concentração de ácido e aumento da condutividade. Isso é de se esperar uma vez que, até que se atinja o valor limite para a condutividade, o aumento da concentração de portadores de carga facilita a condução iônica diminuindo a energia requerida para esse processo. O eletrólito que possui o maior valor de condutividade também apresentou o menor valor de energia de ativação (GHCl 01M) como esperado.

Tabela 4.2 – Energia de ativação para as amostras com diferentes concentrações de ácido clorídrico

Amostras	E_a (kJ/mol)	E_a (eV)
GHCl 01M	45	0,47
GHCL 001M	48	0,50
GHCl 0001M	48	0,50
GHCl BASE	49	0,50

Para complementar os dados apresentados nesta seção e na seção anterior foram preparadas duas amostras adicionais com gelatina e ácido acético ou clorídrico, sem a adição de plastificante (glicerol). Nestas amostras, as interações intermoleculares gelatina-gelatina, são intercadeias, o que torna o eletrólito rígido e esta rigidez dificulta o movimento das cadeias e com isso a passagem dos íons. Por esta razão o eletrólito de gelatina sem a adição de plastificante (glicerol) é quebradiço e sua condutividade é baixa ($\sim 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ em 80°C) em ambos os casos.

4.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

4.2.1 - Resultados de RMN do filme de gelatina com ácido acético

Foram realizadas medidas da forma de linha e do tempo de relaxação spin-rede (T_1) do ^1H nas amostras de GACG, em função da temperatura.

A figura 4.3(a) mostra a evolução da forma de linha da ressonância do ^1H em função da temperatura para a amostra contendo 26,3% em peso de ácido acético. Na região de baixa temperatura o espectro apresenta uma forma alargada e é composto por uma linha central e dois satélites conhecidos como “duplete de Pake” $^{10-12}$, que resulta da interação dipolar entre dois spins nucleares iguais, neste caso ^1H - ^1H .

O duplete é característico de uma rede rígida, onde os movimentos estão congelados, podendo estar relacionado com a presença de prótons pertencentes ao grupo CH_2 da cadeia da gelatina. A linha central pode estar relacionada com prótons isolados H^+ ou grupos químicos OH^- ou NH .

Acima de 220 K foi observado um estreitamento da forma de linha devido à média das interações dipolares do próton causadas pelo início dos movimentos reorientacionais e conformacionais da cadeia macromolecular (processo conhecido por *motional narrowing* – estreitamento causado pelo movimento). Acima de 260 K a forma de linha de ressonância atinge seu valor residual, apresentando uma forma muito estreita. Esta linha residual é principalmente consequência da não-homogeneidade do campo magnético estático.

Figura 4.3 – Resultados de ^1H RMN em função da temperatura. (a) espectros da amostra GACG26 em algumas temperaturas selecionadas, (b) Largura de linha em função da temperatura para as amostras GACG17 (▲) GACG26 (●) e GACG33 (□). e (c) logaritmo de $1/\tau_c$ em função do inverso da temperatura para a amostra GACG 26, onde o ajuste linear na região do estreitamento segue o modelo Arrhenius Apêndice A2.

A figura 4.3(b), calculada a partir dos espectros obtidos em cada temperatura, mostra a dependência da largura de linha do ^1H em função da temperatura das três amostras contendo diferentes quantidades de ácido acético.

Em eletrólitos poliméricos a dinâmica dos íons pode ser acoplada aos movimentos segmentários da cadeia polimérica. Nestes materiais tem sido observada uma correspondência entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e o

início do estreitamento da largura de linha ¹³⁻¹⁸. Portanto, podemos estimar T_g^{NMR} de nossas amostras como sendo a temperatura em que inicia o estreitamento de linha (figura 4.3(b)). As temperaturas de estreitamento da linha, ou T_g^{NMR} , foram estimadas em 233 K para as amostras com 17% e 33% de ácido acético, e 215 K para a amostras com 26%.

O apêndice 2 explica o procedimento utilizado para determinar o tempo de correlação dos movimentos termicamente ativados, τ_c , que induzem o estreitamento de linha mostrado na figura 4.3(b). A partir do gráfico de $\ln(1/\tau_c)$ em função do inverso da temperatura (figura 4.3(c)), é possível obter-se o valor da energia de ativação E_a associada aos movimentos termicamente ativados. O coeficiente angular da reta, calculado na região do estreitamento da linha fornece o valor de E_a .

A energia de ativação para o processo de estreitamento da linha observado na figura 4.3(b) apresentou o valor de $0,43 \pm 0,03$ eV (aproximadamente 41 kJ/mol) para todas as amostras.

A figura 4.4(a) mostra o comportamento da taxa de relaxação spin-rede T_1^{-1} do ¹H das amostras GACG17, 26 e 33, em função da temperatura. Em cada temperatura a curva de relaxação observada, conforme explicado no apêndice 2, pode ser adequadamente descrita por uma função exponencial simples, o que fornece um único valor para T_1 .

Nesta figura podemos observar a presença de um máximo da taxa de relaxação spin-rede em 313 K, 293 K e 303 K para as amostras GACG17, 26 e 33, respectivamente.

O modelo BPP (ver apêndice 2), que descreve a relaxação nuclear resultante da modulação da interação dipolar magnética, prevê a presença de um máximo na taxa de relaxação spin-rede em uma dada temperatura T_{max} , na qual a condição $\omega_0\tau_c$

$\approx 0,62$ é satisfeita ¹¹. Portanto, a posição do máximo na curva de relaxação indica a temperatura na qual o tempo de correlação dos movimentos é igual ao inverso da frequência de Larmor ($\tau_c = 0,62/\omega_o \approx 2,7 \times 10^{-9}$ s). Desta forma é possível comparar a mobilidade relativa entre as amostras através da posição do máximo na curva de relaxação. O deslocamento do T_{max} para a região de baixa temperatura na amostra com 26% de ácido acético reflete um aumento na mobilidade do próton, o que está consistente com os dados de condutividade, mostrados e discutidos no item 4.1.

Figura 4.4: Taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do 1H em função da temperatura das amostras GACG e matriz (gelatina e formaldeído).

Para um melhor entendimento destes resultados preparamos e medimos mais duas amostras. A primeira amostra (denominada matriz) foi preparada com gelatina e formaldeído (sem glicerol e sem ácido acético), onde observamos pouca variação de $T_1^{-1} \approx 10 s^{-1}$ na faixa de temperatura de 250 K - 380 K, indicando que a dinâmica da gelatina não contribui para a relaxação do próton (figura 4.4(b)). O resultado obtido para a segunda amostra, preparada com gelatina, formaldeído e glicerol

(GACG BASE, sem ácido acético) também está mostrado na figura 4.4(b) e indica um comportamento parecido com a amostra contendo 17% de ácido acético.

Figura 4.5: Ajuste pelo modelo BPP dos dados experimentais da amostra GACG26 supondo a presença de um único mecanismo para a mobilidade protônica.

Estes resultados (e os da figura 4.6 a serem mostrados) indicam que o processo de relaxação é devido à dinâmica protônica, proveniente tanto do glicerol quanto do ácido acético.

A dinâmica protônica no glicerol está associada aos seus movimentos moleculares e, portanto, contribuem para a relaxação medida. Podemos notar que a temperatura $(T_1^{-1})_{\max}$ depende da concentração de ácido acético, mostrando um comportamento similar aos dados de T_g^{NMR} (tabela 4.4) e de condutividade (item 4.1). O valor de $(T_1^{-1})_{\max}$ é o mesmo para as três amostras, em torno de 20 s^{-1} indicando que o mecanismo de relaxação é similar para todas as amostras.

A figura 4.5 ilustra uma tentativa de ajuste pelo modelo BPP dos dados experimentais da figura 4.4(a) (através das equações mostradas no apêndice 2), supondo a presença de um único mecanismo para a mobilidade protônica.

Entretanto, como se nota na figura 4.5, a assimetria dos dados experimentais com relação ao ponto de máximo não pode ser ajustada pelo modelo BPP.

Com base nestes resultados fizemos o ajuste pelo modelo BPP supondo agora a presença de dois mecanismos para a mobilidade protônica, ilustrado na figura 4.6. Como pode ser observado, o modelo BPP se ajusta muito bem aos dados experimentais, o que prevê a presença de dois mecanismos para a condução protônica. Os parâmetros obtidos pelo ajuste BPP estão resumidos na tabela 4.3.

Figura 4.6: Ajuste pelo modelo BPP, supondo a presença de dois mecanismos para a mobilidade protônica, dos dados experimentais da amostra (a) GACG26, (b) GACG17 e (c) GACG33.

A análise dos dados de relaxação (figura 4.6) assume a existência de um processo termicamente ativado descrito por um único tempo de correlação; condição esta que não é geralmente observada pela dinâmica dos íons nos eletrólitos poliméricos¹⁶. É importante salientar que as energias de ativação térmica obtidas por diferentes técnicas, por exemplo, condutividade ac e RMN, podem não coincidir, como no presente caso, quando comparamos os valores das tabela 4.1 e 4.3. O motivo é que cada técnica é sensível a processos que ocorrem em uma determinada escala de tempo e espaço.

Tabela 4.3 – Parâmetros de RMN obtidos do ajuste pelo modelo BPP da taxa de relaxação spin-rede no eletrólito gel polimérico com diferentes concentrações de ácido acético. E_a é a energia de ativação causada pelo movimento de relaxação do próton e τ_0 é o pré-fator exponencial do tempo de correlação, C_D é a constante acoplamento dipolar e T_{max} temperatura do máximo da taxa de relaxação

Mecanismo	Parâmetros	Amostra		
		GACG17	GACG26	GACG33
1	T_{max} (K)	313	294	299
	E_a (eV-kJ/mol)	0,35-34	0,35-34	0,35-34
	τ_0 (s)	$6,5 \times 10^{-15}$	$2,8 \times 10^{-15}$	$3,5 \times 10^{-15}$
	C_D (s ⁻²)	$1,87 \times 10^9$	$2,4 \times 10^9$	$2,04 \times 10^9$
2	T_{max} (K)	386	349	357
	E_a (eV-kJ/mol)	0,12-12	0,12-12	0,13-13
	τ_0 (s)	$7,4 \times 10^{-11}$	$5,0 \times 10^{-11}$	$4,0 \times 10^{-11}$
	C_D (s ⁻²)	$1,27 \times 10^9$	$1,4 \times 10^9$	$1,20 \times 10^9$

As curvas de relaxação na figura 4.6 apresentam uma forma assimétrica em torno do máximo da taxa de relaxação. A energia de ativação obtida pelo mecanismo 1 (em baixa temperatura) é 0,35 eV e maior do que as obtidas pelo mecanismo 2 (em alta temperatura), 0,12 eV.

Curvas de relaxação assimétricas similares foram observadas nos eletrólitos géis a base de polímeros naturais contendo perclorato de lítio e foram interpretadas assumindo-se que existem no mínimo duas dinâmicas do íon lítio distintas, as quais foram associadas com a complexação do íon lítio com o polímero e com o plastificante ^{15, 17,20}.

Em relação ao mecanismo de condução do próton em eletrólitos poliméricos géis, o transporte protônico ocorre, essencialmente, por meio de dois mecanismos: mecanismo veicular e mecanismo de Grotthuss (ver figura 4.7) ²¹⁻²³. O mecanismo veicular é a migração de espécies iônicas através do movimento translacional das espécies maiores ²¹. O próton migra por meio de um veículo (por exemplo, o H_3O^+), que o carrega de um ponto a outro dentro de um meio contínuo. As moléculas de

água, ao se difundirem, carregam consigo os prótons que estão solvatados. No mecanismo de Grotthuss (também chamado de *proton-hopping-mechanism*) o próton migra por saltos entre pontos de complexação com macromolécula, plastificantes, pontes de hidrogênio ou entre as moléculas de água do ambiente vizinho.

Figura 4.7 – Esquema dos mecanismos de condução (a) Grotthuss e (b) veicular ¹⁰.

Para eletrólitos géis, Wieczorek *et al.* ²⁴⁻²⁶, postularam um mecanismo do tipo Grotthuss ou um do tipo veicular dependendo do tipo de solvente usado no caso de eletrólito gel não-aquoso ou dependendo do ácido usado no caso de eletrólitos hidrogéis. Jeffrey *et al.* ²⁸, basearam-se nas medidas do coeficiente de difusão do ²H e ³¹P e no tempo de relaxação spin-rede dos eletrólitos poliméricos géis formados pelo ácido fosfórico deuterado dissolvido no DMF e PGMA e concluíram que ambos os mecanismos, Grotthuss – envolvendo o salto de prótons – bem como o mecanismo veicular – devido ao movimento dos íons $D_2PO_4^-$ e $D_4PO_4^+$ - são responsáveis pela condução do próton no eletrólito.

A transição do estreitamento da largura de linha observada no espectro de RMN do ¹H (figura 4.3(b)) está de acordo com o mecanismo do tipo Grotthuss, mas a forma assimétrica da curva de relaxação spin-rede (figura 4.4(a)) indica dinâmicas iônicas distintas, associadas com diferentes complexações do íon, e sugerindo a

possibilidade do mecanismo tipo veicular. Os resultados de RMN dos eletrólitos géis protônicos estudados aqui sugerem que a condutividade iônica resulta da combinação de ambos os mecanismos do tipo veicular e do tipo Grotthuss, o que está de acordo com Jeffrey *et al.*²⁷⁻²⁸, onde o movimento das espécies protônicas está relacionado com dois mecanismos: um do tipo veicular para o transporte do próton, e outro do tipo Grotthuss referente ao salto do próton de uma espécie de complexação para outra.

4.2.2 - Resultados de RMN do filme de gelatina com ácido clorídrico

Foram realizadas medidas de RMN da largura de linha e do tempo de relaxação spin-rede (T_1) do ^1H , em função da temperatura nas amostras de gelatina com ácido clorídrico (GHCl) a fim de verificar-se a existência de alguma correlação na substituição do ácido acético pelo ácido clorídrico, com a mobilidade protônica.

A figura 4.8(a) mostra a evolução da forma de linha de ressonância do ^1H em função da temperatura. Na região de baixa temperatura, o espectro apresenta uma forma alargada e é composto por uma linha central e dois satélites, como no caso anterior. Contudo, neste caso, o estreitamento da forma de linha, que também ocorre devido ao processo conhecido por *motional narrowing*, inicia-se em temperatura mais baixa, i.e., em torno de 200 K. De modo parecido com as amostras de gelatina com ácido acético, mas em temperatura mais elevada, i.e., acima de 333 K a forma de linha de ressonância atinge seu valor residual. Esta linha residual é consequência da não-homogeneidade do campo magnético estático.

Figura 4.8 – Resultados de ^1H RMN em função da temperatura. (a) espectros da amostra GHCl 01M em algumas temperaturas selecionadas, (b) Largura de linha em função da temperatura para as amostras GHCl 01M (●), GHCl 001M (▲) e GHCl 0001M (□).

A figura 4.8(b) mostra a largura de linha do ^1H em função da temperatura para as amostras com diferentes concentrações de ácido clorídrico. Assim como no caso da gelatina com ácido acético, associamos a temperatura de transição vítrea (T_g) ao início do estreitamento da largura de linha ^{11,13,,29,30}. Assim, estimamos T_g^{NMR} a partir dos dados da figura 4.8(b), atribuindo-lhe os valores de 210 K (GHCl 01M, 001M) e 215 K (GHCl 0001M).

Este resultado mostra que a temperatura de transição da largura de linha se deslocou para mais baixa temperatura com relação às amostras GACG 17 e 33 (233 K), o que sugere um aumento na mobilidade protônica com a substituição do ácido acético pelo ácido clorídrico.

A partir do modelo apresentado no apêndice 2 e dos dados da figura 4.8(b) (ver seção anterior) é possível calcular o valor da energia de ativação, E_a , associado ao processo de estreitamento da linha de NMR. Os valores obtidos foram 40 ± 4

kJ/mol ($0,41 \pm 0,04$ eV) para GHCL 01M, 46 ± 4 kJ/mol ($0,47 \pm 0,04$ eV) para GHCL 001M e 50 ± 4 kJ/mol ($0,52 \pm 0,04$) para GHCL 0001M.

A figura 4.9(a) mostra o comportamento da taxa de relaxação T_1^{-1} do ^1H das amostras GHCL em função da temperatura. 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 em 287 K, 289 K e 295 K para as amostras com ácido clorídrico 0,1 M, 0,01M e 0,001M, respectivamente.

Figure 4.9 – (a) Taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^1H em função da temperatura para as amostras GHCL 01 M ($\square$), GHCL 001 M (Δ), GHCL 0001 M ($\square$) e GHCL BASE (∇). (b) Ajuste pelo modelo BPP dos dados experimentais da amostra GHCL 01M.

Segundo o modelo BPP, a posição do máximo na curva de relaxação indica a temperatura na qual o tempo de correlação dos movimentos é igual ao inverso da frequência de Larmor ($\tau_c = 0,62/\omega_0 \approx 2,7 \times 10^{-9}$ s). Desta forma é possível comparar a

mobilidade relativa entre as amostras através da posição do máximo na curva de relaxação. O deslocamento no T_{max} para a amostra GHCI 01M para a região de baixa temperatura reflete um aumento na mobilidade do próton, o que está consistente com os dados de condutividade, mostrados e discutidos no item 4.1.

A figura 4.9(b) ilustra o ajuste do modelo BPP (ver apêndice 2) aplicado sobre os dados experimentais da amostra GHCI 01M. Os parâmetros obtidos do ajuste para todas as amostras estão mostrados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros de RMN obtidos para a taxa de relaxação spin-rede, $1/T_1$, no eletrólito gel polimérico com diferentes concentrações de ácido clorídrico. T_{max} é a temperatura do máximo da taxa de relaxação, E_a é a energia de ativação causada pelo movimento de relaxação do próton e τ_o é o pré-fator exponencial do tempo de correlação

	Amostra			
	GHCI BASE	GHCI 01M	GHCI 001M	GHCI 0001M
T_{max} (K)	301	287	289	295
E_a	28 kJ/mol (0,29eV)	25 kJ/mol (0,26 eV)	24 kJ/mol (0,25eV)	23 kJ/mol (0,24 eV)
τ_o ($\times 10^{-13}$ s)	0,04	0,80	1,10	2,10

Para um melhor entendimento destes resultados preparamos e medimos mais duas amostras, da mesma maneira que foi realizado no caso da gelatina com ácido acético. A primeira amostra extra (não mostrada na figura 4.9(a)) foi preparada com gelatina e formaldeído (sem glicerol e sem ácido clorídrico), onde observamos um valor quase constante para $T_1^{-1} \approx 10 \text{ s}^{-1}$ na faixa de temperatura de 250-380 K, indicando novamente que a dinâmica da gelatina não contribui para a relaxação do próton. O resultado obtido para a segunda amostra extra, GHCI BASE, está mostrado na figura 4.9(a) e indica um comportamento parecido com a amostra GHCI 0001M.

Estes resultados indicam que o processo de relaxação (figura 4.9(a)) é devido à dinâmica protônica, tanto do glicerol quanto do ácido clorídrico. A dinâmica protônica no glicerol está associada aos seus movimentos moleculares e, portanto contribuem para a relaxação medida. Podemos notar que a temperatura $(T_1^{-1})_{\max}$ depende da concentração de ácido clorídrico, mostrando um comportamento similar aos dados de T_g^{NMR} (tabela 4.4) e de condutividade (item 4.1). O valor de $(T_1^{-1})_{\max}$ é o mesmo para as três amostras, em torno de 25 s^{-1} indicando que o mecanismo de relaxação é similar para todas as amostras.

Tanto o estreitamento da largura de linha observado no espectro de RMN do ^1H (figura 4.8(b)) como a forma simétrica da curva de relaxação spin-rede (figura 4.9(a)) estão de acordo com o mecanismo do tipo Grotthuss, o que nos sugere que a condutividade iônica ocorre através dos saltos do próton de um ponto de complexação para outro.

4.3 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

4.3.1 - Resultados de RPE do filme de gelatina com ácido acético

Neste trabalho, foram preparadas duas amostras a base de gelatina dopada com perclorato de cobre, a primeira com 26% de ácido acético e a segunda sem ácido acético. Os espectros de EPR observados para ambas as amostras são similares. A figura 4.10 mostra os espectros de EPR-cw (banda X) medidos em 30 K da amostra com 26% de ácido acético. Este espectro indica a presença do íon paramagnético Cu^{2+} em sítios com simetria axial.

O íon Cu^{2+} tem uma configuração eletrônica $3d^9$ e spin $S = 1/2$. O spin nuclear para ambos os isótopos ^{63}Cu (abundância natural 69%) e ^{65}Cu (abundância natural 31%) possuem $I = 3/2$, ambos com momento nuclear aproximadamente similar. Existe, portanto $(2I+1)$ componentes, isto é, são esperadas quatro componentes hiperfinas perpendiculares e quatro paralelas. Estas estruturas hiperfinas resultam da interação dipolo-dipolo entre o momento magnético dos núcleos e o momento eletrônico do íon paramagnético (ver apêndice 3).

A parte de baixo campo do espectro da figura 4.10 (2600 G - 3200 G) mostra um conjunto de quatro linhas hiperfinas igualmente espaçadas, sendo que a linha lateral direita não está visível. O centro de gravidade destas linhas fornece o valor correspondente a $g_{\parallel}$ (ver apêndice 3). Por outro lado, na parte de alto campo do espectro (3200 G - 3500 G), correspondente a $g_{\perp}$, as linhas hiperfinas não são resolvidas e uma linha simples com uma pequena estrutura é observada, o que ocorre com frequência em amostras similares.

Um exame mais cuidadoso da forma do espectro experimental revela a coexistência de duas espécies paramagnéticas similares, pois nota-se facilmente que o espectro pode ser representado por uma superposição de dois espectros similares, que diferem entre si simplesmente por pequenas diferenças nos valores dos parâmetros de ajuste g e A .

Figure 4.10: Espectro de EPR-cw, banda X, medido em 30 K da amostra GACG26 dopada com $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0,001M.

O espectro experimental de EPR do Cu^{2+} foi analisado através de simulação numérica (conforme explicado no apêndice 3), efetuada separadamente para ambas as espécies de cobre (linhas pontilhadas na figura 4.10). O resultado final, que mais se ajusta ao espectro experimental corresponde à linha continua fina na figura 4.10 e foi obtida adicionando contribuições de 60% e 40% para as componentes 1 e 2, respectivamente, com os parâmetros magnéticos da tabela 4.5. Observa-se que a simulação espectral reproduz razoavelmente bem a posição e a intensidade dos picos característicos.

Tabela 4.5: Parâmetros de RPE do Cu^{2+} obtidos da simulação dos espectros experimentais da amostra GACG26 dopada com $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0,001M

	Área	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$ (Gauss)	$A_{\perp}$ (Gauss)
Componente 1	40%	2,299 (2)	2,056 (3)	178	3,5
Componente 2	60%	2,268 (2)	2,069 (3)	196	3,5

Para interpretar os parâmetros de EPR em termos de tipo de coordenação compatível com o íon Cu^{2+} , aplicamos o modelo empírico originalmente desenvolvido por Blumberg e Peisach ³¹, o qual correlaciona o par de parâmetros ($g_{//}$, $A_{//}$), com a identidade do ligante e a geometria de ligação no complexo. Em outras palavras, quando os dados de EPR são colocados em um gráfico $g_{//}$ versus $A_{//}$, uma correlação pode ser encontrada entre estes valores e a natureza da coordenação equatorial dos átomos ³¹.

Este modelo tem sido aplicado extensivamente para proteínas com cobre e para zeólitas com cobre, a fim de identificar as ligações de nitrogênio, oxigênio e enxofre com o cobre. Infelizmente, as regiões definidas pelos valores de $g_{//}$ e $A_{//}$ sobrepõem entre os diferentes grupos dos complexos, portanto a determinação da esfera de coordenação nem sempre é possível com base somente nos dados de RPE. Os valores $g_{//}$ e $A_{//}$ de ambas componentes do nosso eletrólito gel estão de acordo com o cobre coordenado a quatro oxigênios ou a um nitrogênio e três oxigênios ^{31,33}. Vale a pena observar que os parâmetros do Hamiltoniano de spin para Cu^{2+} no $\text{PEO}_{48} \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $g_{//} = 2,39$ e $A_{//} = 126 \text{ G}$, são consistentes com a coordenação dos íons de Cu^{2+} somente por oxigênios. ¹⁹

Figura 4.11 – (a) Cobre coordenado com um nitrogênio e três oxigênios e (b).cobre coordenado com quatro oxigênios

A fim de observar a interação hiperfina do núcleo de nitrogênio com o íon Cu^{2+} nós apelamos para uma técnica da RPE-pulsada, denominada *electron spin*

echo envelope modulation (ESEEM). O experimento é realizado num campo magnético fixo, escolhido no centro da linha de alto campo (~ 3380 G na figura 4.10) e a curva de decaimento da intensidade do eco é medida em função da separação entre os pulsos da seqüência de eco (ver apêndice 3).

A figura 4.12 mostra a transformada de Fourier do decaimento ESEEM da amostra com 26% de ácido acético dopada com perclorato de cobre 0,001M, indicando a presença de um pico centrado em 14 MHz, o qual corresponde à frequência de Larmor do ^1H e de dois picos em baixa frequência que correspondem ao ^{14}N . A figura inserida ilustra o decaimento temporal do eco evidenciando a existência de duas modulações, uma de baixa e outra de alta frequência.

Figure 4.12: Transformada de Fourier do decaimento de ESEEM da amostra GACG26 dopada com $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0,001M. O inset mostra o decaimento temporal do sinal obtido em 3380.

Este resultado indica que ambos os núcleos, ^1H (da gelatina e do plastificante e gelatina) e ^{14}N (dos grupos glicina e prolina da gelatina) estão relativamente próximos ao íon cobre. Esta conclusão parece estar consistente com a observação de duas espécies diferentes de cobre no espectro de RPE-cw (figura 4.10) e pode ser

estendida para a observação de duas diferentes mobilidades do lítio em nossos estudos anteriores de RMN em eletrólitos géis contendo perclorato de lítio ¹⁵⁻¹⁷.

4.3.2 - Resultados de RPE do filme de gelatina com ácido clorídrico

A figura 4.13 mostra os espectros de EPR-cw (banda X) medidos em 30 K da amostra com ácido clorídrico 0,1 M dopado com $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0,001 M. Novamente, o espectro indica a presença duas diferentes coordenações do íon paramagnético, Cu^{2+} , ambas em sítios com simetria axial (ver seção anterior). A tabela 4.6 mostra os parâmetros utilizados para o ajuste teórico do espectro.

Figura 4.13: Espectro de EPR-cw, banda X, medido em 30 K da amostra com ácido clorídrico 0,1 M e dopado com $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0,001 M.

Tabela 4.6: Parâmetros de RPE do Cu^{2+} obtidos da simulação dos espectros experimentais da amostra de gelatina com ácido clorídrico e perclorato de cobre

	Área	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$ (Gauss)	$A_{\perp}$ (Gauss)
Componente 1	42%	2,270 (2)	2,062 (3)	184	6,0
Componente 2	58%	2,315 (2)	2,062 (3)	173	3,5

Nota-se que não há diferença significativa entre os valores nas tabelas 4.5 e 4.6 e figuras 4.10 e 4.13, correspondentes às amostras com ácido acético e clorídrico, respectivamente, com exceção do fato de que hiperfinas paralelas são mais largas para o eletrólito com ácido acético.

Quando se utiliza o modelo empírico desenvolvido por Blumberg e Peisach os valores de $g_{//}$ e $A_{//}$ obtidos para a amostra com ácido clorídrico estão de acordo com o cobre coordenado a um nitrogênio e três oxigênios (figura 4.12(a)).

Figura 4.14: Transformada de Fourier do decaimento de ESEEM da amostra ácido clorídrico 0,1 M dopada com perclorato de cobre 0,001M. O inset mostra o decaimento temporal do sinal obtido em 3300 G.

Assim como no eletrólito com ácido acético foi realizado o experimento de ESEEM para a amostra com ácido clorídrico 0,1 M dopada com perclorato de cobre. A figura 4.14 mostra o resultado obtido no campo magnético de 3300 G de onde se conclui que ambos os núcleos ^1H (da gelatina e do plastificante) e ^{14}N (dos grupos glicina e prolina da gelatina) interagem com o íon cobre complexado no eletrólito polimérico. Novamente, esta conclusão parece estar consistente com a observação de duas espécies diferentes de cobre no espectro de RPE-cw (figura 4.13) e a observação de duas diferentes mobilidades do lítio em nossos estudos anteriores de RMN em

eletrólitos géis contendo perclorato de lítio ¹⁵⁻¹⁷. Em resumo, este resultado é muito similar ao encontrado para o eletrólito de gelatina com ácido acético.

4.4 - ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Uma propriedade importante em eletrólitos sólidos poliméricos, além de uma boa condutividade iônica, é ser transparente na região do visível do espectro eletromagnético. Isso possibilita sua aplicação em janelas eletrocromáticas, por exemplo.

4.4.1 - Resultados de UV-vis para os filmes de gelatina com ácido acético

A figura 4.15 apresenta espectros de UV-vis para as amostras com 17,3; 26,3 e 33,3% de ácido acético. Através dessa figura, pode-se perceber que os filmes apresentaram altos valores de transmitância que se encontraram entre 80 e 90% na região entre 400 e 800 nm (visível). Na região do ultravioleta (200 a 400nm), os valores de transmitância dos filmes aumentam de próximo de zero em 200 nm para 30% em 300 nm e 80% em 400 nm. Na região do infravermelho-próximo, a transmitância se mantém próxima de 85%.

A análise desses resultados revela que praticamente não houve diferença na transmitância entre as amostras evidenciando que quantidades distintas de ácido acético não afetam a transmitância das amostras ³.

Figura 4.15: Espectros de UV-vis para as amostras de gelatina com ácido acético.

Deste modo, podemos concluir que as diferentes quantidades de ácido não influenciam na transmitância dos filmes e as diferenças observadas nos valores da mesma são originadas das pequenas variações nas espessuras dos filmes. Além disso, os altos valores de transparência tornam todas as amostras promissoras a aplicações opto-eletrônicas.

4.4.2 - Resultados de UV-vis para os filmes de gelatina com ácido clorídrico

A figura 4.16 apresenta espectros de UV-vis para as amostras GHCI 0001M , GHCI 001M e GHCI 01M. Através dessa figura, pode-se perceber que os filmes apresentaram altos valores de transmitância. Observamos que nos espectros das amostras com pior e melhor valor de condutividade, GHCI 0001M e GHCI 01M respectivamente, a diferença na transmitância entre essas duas amostras na região do visível e infravermelho está em torno de 15%. Apesar da amostra com 0,001 mol.L⁻¹ de HCl possuir um valor de transmitância menor que a amostra com 0,1 mol.L⁻¹ de HCl , este valor ainda é considerado alto, em torno de 80% na região

visível. Sendo assim, podemos afirmar que as três amostras possuem boa transparência para eventuais aplicações em dispositivos opto-eletrônicos.

Figura 4.16: Espectros de UV-vis para as amostras a base de gelatina com ácido clorídrico.

Deste modo, podemos concluir que, as diferentes concentrações de ácido não influenciam na transmitância dos filmes e as diferenças observadas nos valores das mesmas são originadas das pequenas variações nas espessuras dos filmes.

4.5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

4.5.1 - Resultados de MEV para os filmes de gelatina com ácido acético

A figura 4.17 apresenta micrografias para as amostras GACG.

Figura 4.17 - Microscopia das amostras de GACG17; 26, 33 e BASE com ampliação de 5000x.

As micrografias das amostras mostraram boa homogeneidade das superfícies o que pode ser estendido para o filme como um todo, isto, nos indica que o ácido acético em porcentagens diferentes não influencia nesta propriedade.

Desse modo, a boa homogeneidade e dissolução dos reagentes usados, ausência de rugosidade, ondulações e rachaduras além da ótima maleabilidade e aderência das amostras ao substrato de vidro e ao aço, notadas durante o manuseio das mesmas tornam tais eletrólitos extremamente viáveis para suas eventuais aplicações opto-eletrônicas.

4.5.2 - Resultados de MEV para os filmes de gelatina com ácido clorídrico

A figura 4.18 apresenta micrografias para as amostras GHCl.

Figura 4.18 - Microscopia das amostras GHCI BASE, GHCI 01M, GHCI 001M e GHCI 0001M, com ampliação de 5000x.

Na figura 4.18 as micrografias mostraram também amostras com boa homogeneidade e uniformidade em suas superfícies o que pode ser estendido para o filme como um todo. Novamente, as diferentes concentrações de ácido clorídrico não influenciaram estas propriedades, também não se observou a presença de rachaduras, por fim, não se notou a presença de nenhum grânulo ou partícula que não se dissolveu no eletrólito.

Desse modo, como no caso anterior, a boa homogeneidade e dissolução dos reagentes usados, ausência de rugosidade, ondulações e rachaduras além da ótima maleabilidade e aderência das amostras ao substrato de vidro e ao aço, notadas durante o manuseio das mesmas tornam tais eletrólitos extremamente viáveis para suas eventuais aplicações opto-eletrônicas.

As micrografias obtidas tanto para o eletrólito de gelatina com ácido acético, como também, para o ácido clorídrico são comparáveis aos resultados já obtidos anteriormente para ESPs a base de macromoléculas naturais ^{2,7-9}.

4.6 - ANÁLISES TÉRMICAS

4.6.1 - Resultados de TGA para os filmes de gelatina e ácido acético.

As análises de termogravimetria, TGA (figura 4.19), foram realizadas com o objetivo de verificar a estabilidade térmica dos eletrólitos, na qual se tem a porcentagem de perda de massa em função da temperatura para as amostras de eletrólitos com diferentes quantidades de ácido acético.

Figura 4.19 - Curvas termogravimetricas para as amostras GACG17, 26, 33 e BASE.

A figura 4.19 mostra uma perda de massa em torno de 5 a 20% nas curvas das amostras no intervalo da temperatura ambiente até 150°C antes de iniciar a degradação. Essa etapa do processo corresponde à perda de água retida no interior das amostras. Ao atingir uma temperatura de aproximadamente 200°C os eletrólitos dão início ao processo de degradação que segue até 420°C com perda de massa de aproximadamente 70%. Neste processo as amostras passam por reações endotérmicas de hidrólise e oxidação.

Na etapa final acima de 420°C até 800°C ocorrem reações exotérmicas originadas do final da pirólise do colágeno com uma perda de massa entre 10 e 15% restando por volta de 5% de cinzas constituídas pelos resíduos de carbono.

4.6.2 - Resultados de TGA para os filmes de gelatina e ácido clorídrico.

As análises de termogravimetria (TGA) da gelatina em pó e dos eletrólitos a base de gelatina e contendo HCl estão ilustradas na figura 4.20.

Esta figura mostra uma leve e constante perda de massa em torno de 5 a 15% nas curvas das amostras no intervalo da temperatura ambiente até 120°C antes de iniciar a degradação. Essa etapa do processo corresponde à perda de água retida no interior das amostras.

Ao atingir uma temperatura por volta de 150°C observamos o início do processo de degradação das amostras que segue até 370°C com uma perda de massa de aproximadamente 70%. Neste processo as amostras passam por reações endotérmicas de hidrólise e oxidação.

Na etapa final acima de 370 até 800°C ocorrem reações exotérmicas originadas do final da pirólise do colágeno com uma perda de massa entre 10 e 15% restando por volta de 5% de cinzas constituídas pelos resíduos de carbono.

Figura 4.20 - Curvas termogravimétricas para as amostras GHCl 01M, 001M, 0001M e gelatina em pó.

É importante destacar a diferença existente entre a degradação da gelatina em pó e os eletrólitos. Através do ajuste da derivada para cada curva pode-se obter com mais exatidão a temperatura de degradação sendo que para os eletrólitos a mesma se mostrou entre 225 e 250 °C e para a gelatina em pó perto de 330°C. Essa diferença pode ser atribuída a presença do ácido (HCl) que provavelmente atua como catalisador para as reações de decomposição ou ainda ao plastificante que ao quebrar as interações intra e intermoleculares pode facilitar o processo de degradação ⁸.

Apesar de se ter observado essa diminuição na temperatura de degradação quando se adiciona ácido e plastificante a gelatina, ainda se pode dizer que os filmes obtidos são relativamente estáveis.

CONCLUSÕES

O presente capítulo apresentou os resultados do estudo de polímeros condutores iônicos usando como material de partida gelatina comercial.

Dentre os principais resultados obtidos deste trabalho destacam-se a viabilidade de preparar condutores iônicos utilizando como material de partida gelatina comercial e a possibilidade do estudo sistemático desses eletrólitos.

ESP a base de gelatina e ácido acético.

A análise dos resultados das amostras a base de gelatina com ácido acético revelou a possibilidade de obtenção de várias amostras com altos valores de condutividade da ordem de 10^{-5} S/cm, como se esperava, sendo que o eletrólito com 26,3% de ácido acético (GACG26) apresentou o melhor valor de condutividade iônica correspondente a $4,5 \times 10^{-5}$ S/cm a temperatura ambiente. Esse eletrólito também mostrou ter boa reprodutibilidade uma vez que outras amostras preparadas com as mesmas quantidades apresentaram valores de condutividade muito semelhantes (dentro do erro experimental estimado em torno de 10%).

As temperaturas de transição vítrea (T_g) dos eletrólitos foram obtidas do estreitamento de linha de RMN. A taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura mostrou um máximo bem definido cuja posição depende da concentração de ácido no eletrólito e reflete a alta mobilidade do próton no mesmo.

O espectro de RPE das amostras dopadas com perclorato de cobre indica a presença de íons paramagnéticos Cu^{2+} em sítios axialmente distorcidos. A forma de linha na região paralela revela a presença de duas espécies diferentes de cobre. O

espectro ESEEM mostra a interação dos núcleos ^1H e ^{14}N com os íons Cu^{2+} , sugerindo que ambos os núcleos ^1H (gelatina e plastificante) e o ^{14}N (glicina e prolina da gelatina) interagem com o íon de cobre complexado no eletrólito polimérico.

Alem disso, estes eletrólitos possuem uma boa transparência, apresentando transmitâncias em torno de 85 % para $\lambda = 550 \text{ nm}$ e alto grau de homogeneidade revelado pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O manuseio destas amostras também mostrou boa maleabilidade e aderência ao substrato de vidro e ao aço.

ESP a base de gelatina e ácido clorídrico.

A análise dos resultados das amostras a base de gelatina com ácido clorídrico revelou que o aumento da concentração de HCl de 0,001 para 0,1 mol.L⁻¹ proporcionou um aumento na condutividade iônica de $4,62 \times 10^{-6}$ para $2,91 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹. Esse aumento foi acompanhado por uma queda na energia de ativação requerida para a movimentação dos íons. Isso é devido ao plastificante que facilita a mobilidade dos íons no polímero e ao aumento da concentração de ácido que aumenta o número de portadores de carga.

Os resultados do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura mostraram que todos os eletrólitos seguem da relação de Arrhenius e que o mecanismo de condução é do tipo *hopping* com o transporte dos íons sendo feito pelo meio de “saltos” de um sítio de solvatação a outro.

Podemos concluir que há um efeito positivo do HCl na condutividade iônica, ou seja, o aumento da concentração do ácido melhora a condutividade.

Desse modo, a melhor amostra obtida a GHCl 01M, que apresentou o menor valor de energia de ativação ($45,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e maiores valores de condutividade: $2,9 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ a $24,8^{\circ}\text{C}$ e $6,1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a $84,3^{\circ}\text{C}$. Além disso, mostrou ter transparência entre 85 e 95% na região visível do espectro eletromagnético (400 a 800 nm), possuir homogeneidade e alta temperatura de degradação. O manuseio da amostra permitiu verificar sua maleabilidade adequada bem como a boa aderência ao substrato de vidro.

Os resultados de RMN da taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura mostraram um máximo bem definido que reflete a alta mobilidade do próton neste eletrólito, com uma dinâmica semelhante à amostra com ácido acético. O deslocamento da temperatura de transição da largura de linha para mais baixa temperatura, em relação às amostras GACG, sugere que as amostras GHCl apresentam maior mobilidade do próton.

O espectro de RPE das amostras dopadas com perclorato de cobre indica a presença de íons paramagnéticos Cu^{2+} em sítios axialmente distorcidos. A forma de linha na região paralela revela a presença de duas espécies diferentes de cobre. O espectro ESEEM mostra a interação dos núcleos ^1H e ^{14}N com os íons Cu^{2+} , sugerindo que ambos os núcleos ^1H (gelatina e plastificante) e o ^{14}N (glicina e prolina da gelatina) interagem com o íon de cobre complexado no eletrólito polimérico.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram características homogêneas, sem a presença de grânulos, rugosidades, ondulações e rachaduras em todos os eletrólitos preparados. Além disso, todas as amostras se mostram com transparência entre 80 e 95% na região do visível não havendo influência significativa tanto do glicerol como do HCl nesta propriedade.

De modo geral, este trabalho sugere a viabilidade na preparação e a eventual utilização destes condutores iônicos protônicos à base de gelatina em dispositivos opto-eletrônicos, uma vez que, foi possível obter amostras que reuniram todas as propriedades e características importantes para eletrólitos sólidos poliméricos.

REFERENCIAS

- 1 - AGNIESZKA PAWLICKA, MARINS DANCZUK, WLADYSTAW WIECZOREK AND EWA ZYGADŁO-MONIKOWSKA. **Influence of Plasticizer Type on the Properties of Polymer Electrolytes Based on Chitosan**. Journal of Physical Chemistry. v. 112, p. 8888-8895, 2008.
- 2 - DRAGUNSKI, Douglas C.. **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.
- 3 - VIEIRA, DF; AVELLANEDA, CO; PAWLICKA, A ELECTROCHIMICA ACTA Volume: 53, p: 1404-1408 : 2007
- 4 - M. JAIPAL REDDY, T. SREEKANTH, U.V. SUBBA RAO, Solid State Ionics 126 (1999) 55-63.
- 5 - R.TAKANO, S.YOSHIKAWA, T.UEDA, K.HAYASHI, S.HIRASE, S.HARA, *J.Carbohydrate Chemistry*, 15 (1996) 449.
- 6 - GAZOTTI, W. A.; SPINACÉ, M.A.S.; GIROTTO, E.M.; DE PAOLI, M.-A. Polymer electrolyte based on ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers. Solid State Ionics, v.130, p. 281-291, 2000.
- 7 - 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)**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São, Carlos, 2003
- 8 - MACHADO, GILMARA DE OLIVEIRA, **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose - hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose**, Tese de doutorado /IQSC-USP - São Carlos-SP, 2004.

- 9 - RAPHAEL, E., **Desenvolvimento de novos materiais a base de polímeros naturais**, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006..
- 10 – C.E. TAMBELLI, Dissertação de Mestrado; **Estudo por Ressonância Magnética Nuclear do Condutor Protônico $\text{HPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$** , Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
- 11 - A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press. London (1961)
- 12 - A.C. BLOISE JR, Dissertação de Mestrado – **Estudo por RMN de Condutores Iônicos Poliméricos Formados por Blendas de POE:PEG**, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, (1998)
- 13 - A. JOHANSSON, J. TEGENFELDT, J. Chemical Physics, 104 (1996) 5317.
- 14 - W. WIECZOREK, J.R. STEVENS, Polymer 38 (1997) 2057.
- 15 – R.I. MATTOS, A. PAWLICKA, C.E. TAMBELLI, J.P. DONOSO, Molecular Crystals and Liquid Crystals 483 (2008) 120.
- 16 – J.P. DONOSO,, M.G. CAVALCANTE, T.J. BONAGAMBA, O.R. NASCIMENTO, H. PANEPUCCI, Electrochimica Acta 40 (1995) 2357.
- 17 – L.V.S. LOPES, G.O. MACHADO, A. PAWLICKA, J.P. DONOSO, Electrochimica Acta 50 (2005) 3978.
- 18 - S.H. CHUNG, K.R. JEFFREY, J.R. STEVENS, J. Chemical Physics 94 (1991) 1803.
- 19 - N. BLOEMDERGEN, E.M. PURCELL, AND R.V. POUND; *Physics Review*, 73, p 679 (1948).
- 20 - J.P. DONOSO, L.V.S. LOPES, A. PAWLICKA, S. FUENTES, P.J. RETUERT, G. GONZÁLEZ, Electrochimica Acta 53 (2007) 1455.
- 21 - KREUER, K.D. *Solid State Ionics* 1997, 94, 55.
- 22 - KREUER, K.D. *Chem. Mater.* 1996, 5, 610.
- 23 - EIKERLING, M.; KOMYSHEV, A.A.; KUZNETSOV, A.M.; ULSTRUP, J.; WALBRAN, S. J. Chemical Physics B 2001, 105, 3646
- 24 - W. WIECZOREK, G. ZUKOWSKA, D. OSTROVSKII, Z. FLORJANCZYK, J. Chemical Physics B 105 (2001) 9686.
- 25 - J. PRZYTUSKI, Z. POLTARZEWSKI, W. WIECZOREK, Polymer 39 (1997) 4343.

- 26 - W. WIECZOREK, J.R. STEVENS, *Polymer* 38 (1997) 2057.
- 27 - K.R. JEFFREY, W. WIECZOREK, D. RADUCHA, J.R. STEVENS, *J. Chemical Physics* 110 (1999) 7474.
- 28 - K.R. JEFFREY, G.Z. ZUKOWSKA, J.R. STEVENS, *J. Chemical Physics* 119 (2003) 2422.
- 29 – QIAO, N. YOSHIMOTO, M. ISHIKAWA, M. MORITA, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 2005.
- 30 – M. MORITA, N. SUMI, N. YOSHIMOTO, M. EGASHIRA, *Electrochemistry* 75 (2007) 641.
- 31 –W. WIECZOREK, G. ZUKOWSKA, R. BORKOWSKA, S.H. CHUNG, S. GREENBAUM, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 1427.
- 32 - J. PEISACH, W. E. BLUMBERG, *Archives of biochemistry and biophysics*, 165, 691-708 (1974)
- 33 - C.A. VINCENT, *Progress Solid State Chemistry* 17, 145 (1987).
- 34 - B.C.GERSTEIN AND C.R. DYBOWSKI, *Transient techniques in NMR of Solids*, Academic Press, London (1985).

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS FILMES A BASE DE GELATINA CONTENDO DIFERENTES TIPOS DE NANOPARTÍCULAS

Com o propósito de estudar eletrólitos protônicos adicionou-se diferentes tipos de soluções de nanopartículas no eletrólito polimérico a base de gelatina com ácido acético (capítulo anterior). A idéia principal foi promover um aumento da condutividade iônica, melhoria das propriedades mecânicas e estabilidade térmica, sem interferir nas demais propriedades físico-químicas como homogeneidade superficial e, principalmente, transparência.

5.1 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

As medidas de condutividade ac foram realizadas no intervalo de temperatura de 300 K e 356 K. O gráfico da figura 5.1(a) mostra o logaritmo da condutividade em função de $1000/T$ para os filmes de gelatina e ácido acético adicionado de **nanopartículas de óxido de zircônio** em diferentes concentrações. As nanopartículas de zircônia foram adicionadas à amostra GACG26 nas quantidades 0,0541 g (amostra Zr-1) e 0,1440 g (amostra Zr-2). Maiores quantidades de nanopartículas impedem a formação de filmes.

Podemos notar que, na temperatura ambiente, as amostras Zr-1 e Zr-2 apresentam valores de condutividade, $1,6 \times 10^{-7}$ S/cm e $2,3 \times 10^{-7}$ S/cm respectivamente, inferiores que o da amostra GACG26 sem nanopartículas, $1,1 \times 10^{-7}$

⁵ S/cm. Assim, o melhor valor de condutividade foi obtido para amostras com 26,3% de ácido acético sem nanopartículas (GACG26).

A figura 5.1(b) mostra a condutividade molar (definida no apêndice 1) associada aos dados da figura 5.1(a). Podemos observar que, embora tenha ocorrido uma inversão de valores entre as amostras com nanopartículas (isto é, a amostra Zr-1 apresentou condutividade molar maior), ambas apresentam condutividade molar menor que a da amostra sem nanopartículas (GACG26). Na temperatura ambiente as amostras Zr-1 e Zr-2 apresentam valores de condutividade molar, $4,3 \times 10^{-4}$ S/cm e $2,6 \times 10^{-4}$ S/cm respectivamente, inferiores que o da amostra GACG26 sem nanopartículas, $9,1 \times 10^{-3}$ S/cm.

Concluindo, foi observado que a adição das nanopartículas de óxido de zircônio diminui a condutividade dos eletrólitos.

Figura 5.1 – (a) Logaritmo da condutividade em função da temperatura para as amostras com 26% de ácido acético e nanopartículas de óxido de zircônio. (b) Logaritmo da condutividade molar para os mesmos dados experimentais.

Da mesma maneira que no capítulo anterior (capítulo 4) a linearidade dos dados apresentados concorda com o modelo de Arrhenius para a condutividade, conforme explicado no Apêndice 1.

Os valores de energia de ativação para as amostras contendo nanopartículas de óxido de zircônio estão mostrados na tabela 5.1. Podemos observar que a energia de ativação diminui com o aumento da condutividade. Isso é de se esperar uma vez que, até que se atinja o valor limite para a condutividade, o aumento da concentração de portadores de carga facilita a condução iônica diminuindo a energia requerida para esse processo ^{1,-3,7}. O eletrólito que possui o maior valor de condutividade também apresentou o menor valor de energia de ativação (GACG26) como esperado.

Tabela 5.1 – Energias de ativação e pH das amostras a base de gelatina com ácido acético e nanopartículas de óxido de zircônio

Amostra	pH	E_a (kJ/mol – eV)
GACG26	2,91	33 – 0,34
Zr-2	3,05	47 – 0.49
Zr-1	3,44	48 – 0,50

Uma vez que as nanopartículas de zircônia não se mostraram promissoras para aumentar a condutividade do eletrólito, passamos a estudar as **nanopartículas de óxido de estanho**.

As nanopartículas de óxido de estanho foram adicionadas à amostra GACG26 nas quantidades 0.0962 g (Sn-1), 0.1334 g (Sn-2), 0.3321 g (Sn-3), 0.5962 g (Sn-4) e 0.9232 g (Sn-5).

O gráfico da figura 5.2(a) mostra o logaritmo da condutividade em função de $1000/T$ para os filmes de gelatina com 26,3% de ácido acético adicionado de nanopartículas de óxido de estanho em diferentes concentrações.

Em qualquer temperatura, com exceção da amostra Sn-4, todas as outras forneceram valores de condutividade inferior ao da amostra GACG26 sem

nanopartículas. Os valores de condutividade da amostra Sn-4 coincidiu, dentro do erro experimental, com os da amostra GACG26. Portanto, com exceção da amostra Sn-4 a adição de nanopartículas de óxido de estanho causa uma diminuição considerável da condutividade, tornando o eletrólito menos condutor do que aquele que não possui nanopartículas de óxido de estanho.

Figura 5.2 - (a) Logaritmo da condutividade em função da temperatura para as amostras com 26% de ácido acético e nanopartículas de óxido de estanho. (b) Logaritmo da condutividade molar para os mesmos dados experimentais.

A figura 5.2(b) mostra a condutividade molar associada aos dados da figura 5.2(a). Podemos observar que as condutividades molares de todas as amostras com nanopartículas de óxido de estanho foram inferiores ao da amostra sem nanopartículas (GACG26).

A tabela 5.2 mostra os valores de energia de ativação para as amostras contendo nanopartículas de óxido de estanho. Como no caso anterior, podemos observar que a energia de ativação diminui com o aumento da condutividade. O eletrólito que possui o maior valor de condutividade também apresentou o menor valor de energia de ativação (GACG26) como esperado.

Sendo assim, a adição de nanopartículas de óxido de estanho não teve um resultado promissor no aumento da condutividade iônica como seria desejável.

Tabela 5.2 – Energias de ativação e pH das amostras a base de gelatina com ácido acético e nanopartículas de óxido de estanho

Amostra	pH	E_a (kJ/mol – eV)
GACG26	2,91	33 – 0,34
Sn-4	2,31	33 – 0,34
Sn-3	2,38	36 – 0,37
Sn-2	2,70	43 – 0,45
Sn-5	2,57	44 – 0,46
Sn-1	3,41	52 – 0,54

Também foram preparadas amostras com **nanopartículas de ouro**: Au-1 (0,06410 g), Au-2 (0,12155 g) e Au-3 (0,40942 g).

Figura 5.3 - (a) Logaritmo da condutividade em função da temperatura para as amostras com 26% de ácido acético e nanopartículas de ouro. (b) Logaritmo da condutividade molar para os mesmos dados experimentais.

Como podemos observar na figura 5.3, a adição de nanopartículas de ouro não promoveram o aumento da condutividade e sim a diminuição da mesma, assim como nos casos anteriores.

A tabela 5.3 mostra os valores de energia de ativação para as amostras contendo nanopartículas de ouro. Da mesma forma que nos casos anteriores a energia de ativação diminui com o aumento da condutividade e o filme que apresentou os melhores resultados foi GACG26, sem nanopartículas.

Tabela 5.3 – Energias de ativação para as amostras a base de gelatina com ácido acético e nanopartículas de ouro

Amostra	pH	E_a (kJ/mol - eV)
GACG26	2,91	33 – 0,34
Au-3	1,97	45 – 0,47
Au-1	2,87	45 – 0,47
Au-2	2,5	58 – 0,60

Os eletrólitos com a adição das nanopartículas de óxido de estanho, óxido de zircônio e ouro seguem o modelo de Arrhenius mostrada anteriormente para os eletrólitos de gelatina com ácido acético sem a adição de nanopartículas, o que também já havia sido observado nos estudos anteriores de SPE ¹⁻⁹. Os dados de condutividade apresentados para os três tipos de nanopartículas estudadas nos indicam que o mecanismo de condução iônica destes eletrólitos é do tipo Grotthuss, ou seja, o transporte dos íons é feito predominantemente com “saltos” de um sítio de solvatação para outro.

Concluimos que nenhuma das nanopartículas incorporadas no eletrólito de gelatina, (GACG26), aqui estudadas, aumentou os valores de condutividade iônica, como gostaríamos.

Uma provável explicação para a diminuição da condutividade iônica nos eletrólitos de gelatina quando adicionamos os diferentes tipos de nanopartículas é que estas interagem eletrostaticamente com os grupos carboxílicos (COOH) e os grupos amina (NH₂), formando oligômeros (número finito de unidades de monômeros) pontuais em cada posição carregada dos aminoácidos. Este tipo de ligação já foi observado anteriormente ¹⁴. A interação entre a cadeia da gelatina com as nanopartículas é forte e provavelmente deve aprisionar os prótons dificultando sua difusão.

5.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Primeiramente foram realizadas medidas de RMN da forma de linha e do tempo de relaxação spin rede (T_1) do ^1H , em função da temperatura nas amostras de GACG26 com a adição de diferentes tipos de nanopartículas: ouro, óxido de estanho e óxido de zircônio.

A figura 5.4(a) mostra a evolução da forma de linha de ressonância do ^1H em função da temperatura. Na região de baixa temperatura, o espectro apresenta uma forma alargada e é composto por uma linha central e dois satélites, como no caso anterior (ver capítulo 4). Contudo, neste caso, o estreitamento da forma de linha, que ocorre devido ao processo conhecido por *motional narrowing*, inicia-se em temperatura mais baixa, em torno de 225-230 K. De maneira parecida com as amostras de gelatina com ácido acético sem a adição de nanopartículas, mas em temperatura mais elevada, i.e., acima de 313 K, a forma de linha de ressonância atinge seu valor residual. O gráfico de evolução da forma de linha de ressonância do ^1H em função da temperatura é muito semelhante para os três tipos de nanopartículas estudadas neste capítulo.

A figura 5.4(b) mostra o resultado da largura de linha do ^1H em função da temperatura das três amostras contendo ácido acético e diferentes tipos de nanopartículas (ouro, óxido de zircônio e óxido de estanho). Da mesma forma que no caso anterior (gelatina com ácido acético sem nanopartículas discutido no capítulo 4), associamos a temperatura de transição vítrea (T_g) ao início do estreitamento da largura de linha¹⁵⁻¹⁸. Os valores de T_g^{NMR} obtidos a partir dos dados da figura 5.4(b) estão ilustrados na tabela 5.4.

A partir do modelo apresentado no apêndice 2 e dos dados da figura 5.4(b) é possível calcular o valor da energia de ativação, E_a , associado ao processo de estreitamento da linha de NMR. Os valores obtidos estão resumidos na tabela 5.4.

Figura 5.4 – Resultados de ^1H RMN em função da temperatura. (a) espectros da amostra Zr-2 em algumas temperaturas selecionadas, (b) Largura de linha em função da temperatura para as amostras ZR-2 ($\blacktriangle$) Au-3 ($\square$) e Sn-4.

Tabela 5.4 - Parâmetros de largura de linha para as amostras contendo nanopartículas de ouro, óxido de estanho e óxido de zircônio

Parâmetros de RMN	Zr-2	Sn-4	Au-3
T_g^{RMN} (K)	225	232	226
E_a (eV)	0,43	0,47	0,44

As amostras Zr-2 e Au-3 apresentaram valores de T_g^{RMN} menores que o da Sn-4, o que indica que as amostras Zr-2 e Au-3 possuem mobilidade protônica maior do que a Sn-4. Porém, os valores de T_g^{RMN} encontrados para as amostras com Zr-2

e Au-3 ainda são maiores que o valor encontrado para a amostra sem a adição de nanopartículas (215 K), o que indica que a mobilidade do próton nas amostras contendo nanopartículas é menor.

A figura 5.5 mostra o comportamento da taxa de relaxação spin-rede T_1^{-1} do ^1H das amostras Au-3, Sn-4, Zr-2 e GACG26, onde se observa a presença do máximo da taxa de relaxação spin-rede em 312 K, 313 K, 294 K e 293 K, respectivamente. Em cada temperatura, o retorno da componente longitudinal da magnetização ao equilíbrio é também adequadamente descrito por uma função exponencial simples, o que fornece um único valor para T_1 . Como pode ser observado, a amostra Zr-2 apresentou resultados próximos da amostra GACG26.

Figura 5.5 Taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^1H em função da temperatura das amostras Au-3 (●), Zr-2 (■), Sn-4 (▲) e GACG26 sem nanopartículas (□).

A análise dos dados da taxa de relaxação spin-rede, $1/T_1$, (figura 5.5) foi realizada utilizando o procedimento descrito no apêndice 2, considerando a presença de dois mecanismos para o processo de relaxação.

O deslocamento no T_{max} para mais altas temperaturas nas amostras com nanopartículas reflete a diminuição da mobilidade do próton na presença de nanopartículas, o que está consistente com os dados de condutividade, mostrados e discutidos no item 5.1.

A figura 5.6 mostra o ajuste pelo modelo BPP (apêndice 2) dos dados experimentais da figura 5.5. Os parâmetros obtidos do ajuste para energia de ativação, o pré-fator do tempo de correlação e a temperatura do máximo estão mostrados na tabela 5.5.

Figura 5.6 Ajuste pelo modelo BPP (mecanismos 1 e 2) dos dados experimentais das amostras (a) Au-3, (b) Sn-4 e (c) Zr-2.

Estes resultados indicam que o processo de relaxação (figura 5.5) é devido à dinâmica protônica, tanto do glicerol quanto do ácido acético. A dinâmica protônica no glicerol está associada aos seus movimentos moleculares e, portanto contribuem para a relaxação medida. Podemos notar que a temperatura $(T_1^{-1})_{max}$ depende do

tipo de nanopartículas, mostrando um comportamento similar aos dados de T_g^{NMR} (tabela 5.4) e de condutividade (item 5.1). O valor de $(T_1^{-1})_{max}$ é o mesmo para as três amostras, em torno de 20 s^{-1} , indicando que o mecanismo de relaxação é similar para todas elas.

Tabela 5.5 – Parâmetros de RMN obtidos para a taxa de relaxação spin-rede no eletrólito gel polimérico com diferentes nanopartículas

Mecanismo	Parâmetros	Amostra		
		Sn-4	Zr-2	Au-3
1	T_{max} (K)	311	296	318
	E_a (eV-kJ/mol)	0,27-26	0,29-28	0,32-31
	τ_o (s)	$1,15 \times 10^{-13}$	$3,20 \times 10^{-14}$	$2,30 \times 10^{-14}$
	C_D (s ⁻²)	$1,95 \times 10^9$	$2,35 \times 10^9$	$2,36 \times 10^9$
2	T_{max} (K)	389	359	424
	E_a (eV-kJ/mol)	0,08-7,7	0,09-8,7	0,09-8,7
	τ_o (s)	$2,50 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-10}$	$2,30 \times 10^{-10}$
	C_D (s ⁻²)	$6,00 \times 10^8$	$8,70 \times 10^8$	$8,00 \times 10^8$

A tabela 5.5 resume os parâmetros obtidos para os dados de relaxação spin-rede do ^1H para as três amostras investigadas. Os valores encontrados para energia de ativação (mecanismo 1) foram 0,32 eV para a amostra Au-3, 0,29 eV para a amostra Zr-2 e 0,27 eV para a amostra Sn-4.

As curvas de relaxação na figura 5.5 apresentam uma forma assimétrica em torno do máximo da taxa de relaxação. Como já relatamos no capítulo 4, as curvas de relaxação assimétricas nos indicam a existência de no mínimo duas dinâmicas distintas do próton (denominadas aqui por mecanismos 1 e 2), as quais foram associadas com a complexação do próton com o polímero e com o plastificante¹⁹⁻²².

A transição do estreitamento da largura de linha observada no espectro de RMN do ^1H (figura 5.4(b)) está de acordo com o mecanismo do tipo Grotthuss, mas a forma assimétrica da curva de relaxação spin-rede (figura 5.5) indica dinâmicas

iônicas distintas, associadas com diferentes complexações do íon, e sugerindo a possibilidade do mecanismo tipo veicular. Os resultados de RMN dos eletrólitos protônicos estudados aqui sugerem que a condutividade iônica resulta da combinação de ambos os mecanismos do tipo veicular e do tipo Grotthuss, o que está de acordo com Jeffrey *et al.*^{23,24}.

Podemos notar que a adição dos três tipos de nanopartículas investigadas neste capítulo não aumenta a mobilidade protônica do eletrólito de gelatina, mas sim diminui a mobilidade protônica, o que está de acordo com os dados obtidos por condutividade iônica (sessão 5.1). Os estudos de RMN nos revelaram que o mecanismo de condução protônica é o mesmo para os eletrólitos de gelatina com ácido acético sem e com nanopartículas.

5.3 - ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Uma propriedade importante em eletrólitos poliméricos géis, além de uma boa condutividade iônica, é ser transparente na região do visível do espectro eletromagnético. Isso possibilita sua aplicação em janelas eletrocromáticas, por exemplo.

A figura 5.7 apresenta espectros de UV-vis para as amostras com diferentes quantidades de nanopartículas de óxido de estanho. Através dessa figura, pode-se perceber que os filmes apresentaram baixos valores de transmitância na região entre 400 e 800 nm (visível), que se encontram entre 7 e 4%, para a amostra com 0,9 g de nanopartículas (Sn-5), 13 e 10% para a amostra com 0,5 g de nanopartículas (Sn-4), 21 e 47% para a amostra com 0,3 g de nanopartículas (Sn-3) e 41 e 65% para a amostra com 0,09 g de nanopartículas (Sn-1).

Esses baixos valores de transmitância se devem a adição de nanopartículas de óxido de estanho, a qual deixa os eletrólitos opacos conforme se aumenta a quantidade dessas nanopartículas. Podemos observar que para a amostra com maior quantidade de nanopartículas (0,9 g) a transmitância em 800 nm é de 4%, enquanto que para a amostra com menor quantidade de nanopartículas é de 65%.

Figura 5.7: Espectros de UV-vis para as amostras a base de gelatina com diferentes quantidades de nanopartículas de óxido de estanho.

Se compararmos estes resultados com os resultados obtidos para o eletrólito de gelatina sem nanopartículas (capítulo 4), com estudos anteriores de ESPs ^{1,3,4,6-8} e com os resultados obtidos nos capítulos 6 e 7 podemos observar que a adição de nanopartículas diminui drasticamente a transparência dos filmes, o que torna estes filmes inadequados para aplicações opto-eletrônicas.

A figura 5.8 apresenta espectros de UV-vis para as amostras com diferentes quantidades de nanopartículas de ouro. Através dessa figura, pode-se perceber que os filmes apresentam altos valores de transmitância, que se encontram entre 67 e 90% na região entre 400 e 800 nm (visível). Na região do ultravioleta (200 a 400 nm), os valores de transmitância dos filmes aumentam de próximo de zero em 200

nm para 28% em 300 nm e aproximadamente 70% em 400 nm. Na região do infravermelho-próximo, a transmitância se mantém próxima de 85%.

Figura 5.8 - Espectros de UV-vis para as amostras a base de gelatina com diferentes quantidades de nanopartículas de ouro.

A análise desses resultados revela que praticamente não houve diferença na transmitância entre as amostras, evidenciando que quantidades diferentes de nanopartículas de ouro não afetam a transmitância das amostras.

A figura 5.9 apresenta espectros de UV-vis para as amostras com diferentes quantidades de nanopartículas de óxido de zircônio. Através dessa figura, pode-se perceber que os filmes apresentam bons valores de transmitância, que se encontram entre 60 e 88% na região entre 400 e 800 nm (visível). Na região do ultravioleta (200 a 400 nm), os valores de transmitância dos filmes aumentam de próximo de zero em 200 nm para 20% em 300 nm e aproximadamente 60% em 400 nm para a amostra com maior quantidade de nanopartículas (Zr-2) e aproximadamente 73% em 400 nm para a amostra com menor quantidade de nanopartículas (Zr-1). Na região do infravermelho-próximo, a transmitância se mantém próxima de 72% para a amostra Zr-2 e 88% para a amostra Zr-1. Esta

diferença de aproximadamente 15% entre essas duas amostras se deve a quantidade de nanopartículas de zircônia: quanto menor a quantidade de nanopartículas melhor a transmitância do filme.

Figura 5.9 - Espectros de UV-vis para as amostras a base de gelatina com diferentes quantidades de nanopartículas de zircônio.

A análise desses resultados revela que houve diferença na transmitância entre as amostras evidenciando que quantidades diferentes de nanopartículas de óxido de zircônio afetam a transmitância das amostras, porém, apesar da transparência destes eletrólitos ser menor que a obtida para os filmes de gelatina sem adição de nanopartículas, podemos considerar estes valores de transmitância aceitáveis para uma eventual aplicação deste material em dispositivos eletrocrômicos.

Se considerarmos apenas esta propriedade, de maneira isolada, podemos concluir que, os diferentes tipos e quantidades de nanopartículas influenciam na transmitância dos filmes. Sendo assim, para futuras aplicações opto-eletrônicas a nanopartícula mais promissora seria a nanopartícula de ouro com uma quantidade de 0,12 g, pois foi este tipo de nanopartícula adicionada aos eletrólitos que

apresentou a melhor transparência. Todavia, levando em consideração os resultados de condutividade, nenhum destes filmes é adequado para estas aplicações.

5.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A figura 5.10 apresenta micrografias para as amostras GACG26 com nanopartículas de óxido de zircônio, óxido de estanho e ouro.

Figura 5.10 - Microscopia das amostras de GACG26 com nanopartículas. Ampliação: 5000x.

As micrografias das figuras 5.10 são similares e mostram boa homogeneidade e uniformidade das superfícies, o que pode ser estendido para o

filme como um todo. O mesmo pode ser dito com relação às micrografias obtidas com outros graus de ampliação (não mostradas aqui). Isto nos indica que os diferentes tipos e quantidades de nanopartículas não influenciam essa propriedade. Resultados semelhantes foram observados em estudos anteriores de ESPs^{1,3,4,6-8}.

Desse modo, a boa homogeneidade e dissolução dos reagentes usados, ausência de rugosidade, ondulações e rachaduras além da ótima maleabilidade e aderência das amostras ao substrato de vidro, notadas durante o manuseio das mesmas tornam tais eletrólitos extremamente viáveis para suas eventuais aplicações opto-eletrônicas, se levássemos em conta apenas esta propriedade de forma isolada. Todavia, levando em conta os resultados de condutividade e transmitância, concluímos que estes materiais não são apropriados para estas aplicações.

5.5 - ANÁLISES TÉRMICAS

As análises termogravimétricas (TGA) mostradas nas figuras 5.11 foram realizadas com o objetivo de verificar a estabilidade térmica das amostras com diferentes tipos de nanopartículas.

A figura 5.11 mostra uma perda de massa constante em torno de 20% para as amostras com nanopartículas de ouro no intervalo de temperatura ambiente até 100°C, em torno de 25% para as amostras com nanopartículas de óxido de estanho e 20% para as amostras com nanopartículas de óxido de zircônio, ambas no intervalo da temperatura ambiente até 150°C antes de iniciar a degradação. Essa etapa do processo corresponde à perda de água retida no interior das amostras.

Figura 5.11– Curvas termogravimétricas para os filmes de gelatina com ácido acético contendo nanopartículas de ouro e óxidos de zircônio e estanho.

Ao atingir uma temperatura de aproximadamente 210°C (ouro), 250°C (SnO_2) e 200°C (ZrO_2) os eletrólitos dão início ao processo de degradação que segue até 450°C atingindo uma perda de massa de aproximadamente 60% (ouro) e 65% (SnO_2 e ZrO_2). Neste processo as amostras passam por reações endotérmicas de hidrólise e oxidação, da mesma maneira que o eletrólito de gelatina sem nanopartículas.

Na etapa final acima de 450°C até 800°C ocorrem reações exotérmicas originadas do final da pirólise do colágeno com uma perda de massa entre 10 e 15%, restando em torno de 5% de cinzas originadas pelos resíduos de carbono.

CONCLUSÕES

Neste capítulo apresentamos os resultados do estudo de polímeros condutores iônicos usando como material de partida gelatina comercial com a adição de diferentes tipos de solução de nanopartículas (ouro, óxido de estanho e óxido de zircônio).

Os principais resultados obtidos deste estudo revelaram que as amostras contendo nanopartículas apresentaram uma diminuição da condutividade iônica em relação às amostras sem nanopartículas. Isto pode ser explicado por uma provável interação forte entre os óxidos metálicos e a gelatina, promovendo maior compactação da sua estrutura.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) dos eletrólitos foram obtidas do estreitamento de linha de RMN. A taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura mostrou um máximo bem definido cuja posição depende do tipo de nanopartícula utilizada no eletrólito, porém o melhor resultado foi observado para a amostra sem nanopartículas. Os mecanismos de condução prováveis são os mesmos que aqueles apontados no caso das amostras de gelatina sem nanopartículas (capítulo 4).

Os resultados obtidos por MEV, para as amostras contendo nanopartículas foram muito semelhantes aos resultados obtidos para o melhor eletrólito com ácido acético (GACG 26).

Os resultados obtidos por UV-vis para as amostras contendo nanopartículas de ouro foram muito semelhantes aos resultados obtidos para o melhor eletrólito com ácido acético (GACG26). Já os resultados obtidos para as amostras contendo nanopartículas de óxido de estanho apresentaram variação nos resultados de

transmitância entre 4 e 65%. Os resultados de transmitância encontrados para as amostras contendo nanopartículas de zircônia mostraram valores intermediários (60 a 73%) quando comparados com a melhor transmitância de 90% (GACG26) e a pior transmitância de 4% (com nanopartículas de estanho).

As análises térmicas de TGA indicam que todas as amostras contendo diferentes tipos de nanopartículas estudadas apresentaram uma relativa estabilidade térmica perdendo a massa com o aumento da temperatura.

Após a análise conjunta de todas as caracterizações (condutividade iônica, MEV, RMN, TGA e UV-vis realizadas nos eletrólitos contendo diferentes tipos de nanopartículas de ouro e óxidos de estanho e zircônia, concluímos que estes eletrólitos não seriam adequados para serem usados em dispositivos optoeletrônicos.

REFERENCIAS

- 1- RAPHAEL, E., **Desenvolvimento de novos materiais a base de polímeros naturais**, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 2 - Vieira, DF; Avellaneda, CO; Pawlicka, A ELECTROCHIMICA ACTA Volume: 53, p: 1404-1408 : 2007
- 3 - RAPHAEL, Ellen. **Estudo de eletrólitos poliméricos à base de agar para aplicação em dispositivos eletrocrômicos** São Carlos, 2010. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo
- 4 - REGIANI, A. M. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos à base de polissacarídeos: Síntese e caracterização**. 2000. 161f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

- 5 - MACHADO, G.; FERREIRA, H.; PAWLICKA, A. Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 3827 - 3831, 2005.
- 6 - Danczuk, M. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de quitosana**. 2007. 126f. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.
- 7 - DRAGUNSKI, DOUGLAS C., **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido**, Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2003.
- 8 - MACHADO, GILMARA DE OLIVEIRA, **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose - hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose**, Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2004.
- 9- AGNIESZKA PAWLICKA, MARINS DANCZUK, WLADYSTAW WIECZOREK AND EWA ZYGADŁO-MONIKOWSKA. **Influence of Plasticizer Type on the Properties of Polymer Electrolytes Based on Chitosan**. *Journal of Physical Chemistry*. v. 112, p. 8888-8895, 2008.
- 10 - M. Jaipal Reddy, T. Sreekanth, U.V. Subba Rao, *Solid State Ionics* 126 (1999) 55-63.
- 11 - R.Takano, S.Yoshikawa, T.Ueda, K.Hayashi, S.Hirase, S.Hara, *J.Carbohydrate Chemistry*, 15 (1996) 449.
- 12 - GAZOTTI, W. A.; SPINACÉ, M.A.S.; GIROTTO, E.M.; DE PAOLI, M.-A. Polymer electrolyte based on ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers. *Solid State Ionics*, v.130, p. 281-291, 2000.
- 13 - - 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)**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2003
- 14 – MENESES C.T. Estudo de cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raio-x, Tese (Doutorado), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 2007.
- 15 - A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press. London (1961)
- 16 - A. Johansson, J. Tegenfeldt, *J. Chemical Physics*, 104 (1996) 5317.
- 17 – Qiao, N. Yoshimoto, M. Ishikawa, M. Morita, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 2005.
- 18 – M. Morita, N. Sumi, N. Yoshimoto, M. Egashira, *Electrochemistry* 75 (2007) 641.

- 19 - J.P. Donoso, L.V.S. Lopes, A. Pawlicka, S. Fuentes, P.J. Retuert, G. González, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1455.
- 20 – R.I. Mattos, A. Pawlicka, C.E. Tambelli, J.P. Donoso, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 483 (2008) 120.
- 21 – L.V.S. Lopes, G.O. Machado, A. Pawlicka, J.P. Donoso, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3978.
- 22- Bloise, A.C., Donoso, J.P, Magon, C.J., Rosário, A.V., Pereira, E.C., *Electrochimica Acta*, v. 48, p.2239, 2003.
- 23 - K.R. Jeffrey, W. Wieczorek, D. Raducha, J.R. Stevens, *J. Chemical Physics* 110 (1999) 7474.
- 24 - K.R. Jeffrey, G.Z. Zukowska, J.R. Stevens, *J. Chemical Physics* 119 (2003) 2422.

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS FILMES A BASE DE QUITOSANA COM ÁCIDO ACÉTICO

6.1- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

As medidas de condutividade ac dos filmes de quitosana com ácido acético e glicerol foram realizadas, no intervalo de temperatura de 300 K a 356 K. A figura 6.1 mostra o logaritmo da condutividade em função de $1000/T$ para todas as amostras estudadas. Pode-se observar que as condutividades iônicas obtidas na temperatura ambiente foram da ordem de 10^{-4} a 10^{-6} S.cm⁻¹ (Quito1-9), enquanto que os filmes sem glicerol (Base) apresentaram valores da ordem de 10^{-8} S.cm⁻¹. O valor mínimo obtido para a condutividade foi de 1.1×10^{-8} S.cm⁻¹ (Base 10% HAC) e o maiores valores foram 2.9×10^{-5} S.cm⁻¹ (Quito5) e 6.1×10^{-5} S.cm⁻¹ (Quito6).

As forças intermoleculares do plastificante interagem separando as cadeias poliméricas da quitosana, isto favorece o aumento da condutividade iônica e também, pode favorecer a melhoria das propriedades mecânicas. Isso ocorre de forma análoga à gelatina (ver capítulo 4).

O aumento na concentração de ácido acético contribui para o aumento dos portadores de carga até um valor limite de 5%. Acima deste limite, provavelmente, ocorre a formação de agregados iônicos ou pares iônicos. Esta interação dos íons entre si e dos íons com o plastificante - glicerol, que possui os grupos OH – provocam o enrijecimento das cadeias poliméricas, aumentando assim a cristalinidade e a temperatura de transição vítrea (T_g) dos eletrólitos poliméricos, o

que causa a perda da mobilidade iônica, resultando na diminuição dos valores de condutividade^{2,4-6}.

Figura 6.1 – Log da condutividade em função do inverso da temperatura para as amostras Quito1-9 e Base.

Já os eletrólitos de quitosana sem a adição de glicerol possuem interações intermoleculares quitosana-quitosana que, sendo inter-cadeias^{2,5,18}, tornam o eletrólito rígido. Essa rigidez dificulta o movimento das cadeias poliméricas e com isso a passagem dos íons. Por esta razão a condutividade deste eletrólito de quitosana, sem a adição de plastificante (glicerol), é baixa (figura 6.1(d)), o que inviabiliza sua utilização em dispositivos opto-eletrônicos.

Além disso, a figura 6.1(d) mostra uma queda brusca na condutividade acima de 70°C para os três filmes estudados, este comportamento ocorre devido à degradação dos filmes acima desta temperatura.

Podemos observar, através das figuras 6.1(a-c), que a adição de plastificante nos eletrólitos de quitosana promove um aumento nos valores de condutividade iônica. Sendo assim, notamos que a melhor combinação de plastificante com concentração de ácido acético foi de 0,8 g e 5%, respectivamente, ou seja, Quito5.

Para alguns filmes de quitosana foi possível calcular os valores da energia de ativação e a linearidade dos dados apresentados concorda com o modelo de Arrhenius para a condutividade, conforme explicado no apêndice 1.

A tabela 6.1 mostra os valores das energias de ativação para as amostras de quitosana sem glicerol e as amostras Quito2,3,5-8.

O eletrólito de quitosana com 5% de ácido acético com 0,8 g de glicerol (Quito5) apresentou um dos maiores valores de condutividade $2,9 \times 10^{-5}$ S/cm em temperatura ambiente e apresentou um valor de energia de ativação de 85 kJ/mol. O valor de energia de ativação deste eletrólito é diferente do que era esperado, já que o mesmo apresentou valores de condutividade iônica mais elevados, o que nos indica que, embora a condutividade iônica tenha sido maior para este eletrólito, as barreiras de energia são mais reduzidas nos outros eletrólitos da tabela 6.1 ^{10,11}.

Os resultados das condutividades em função do inverso da temperatura para os filmes de quitosana mostrados na tabela 6.1 apresentam um comportamento que segue o modelo de Arrhenius, isso pode nos indicar que o mecanismo de condução iônica, assim como nos demais casos já estudados ⁹, é do tipo *hopping* ou Grotthuss, ou seja, o transporte dos íons é feito predominantemente com “saltos” de um sítio de solvatação para outro. Entretanto, o restante dos eletrólitos (Quito1,4 e 10) segue o modelo VTF ^{3,4}, indicando que o mecanismo de condução iônica pode ser do tipo veicular, onde os prótons precisam de um meio ou veículo para se difundirem.

Tabela 6.1 – Valores de condutividade iônica na temperatura ambiente e energia de ativação para os filmes de quitosana

Amostras	σ S/cm	E_a (kJ/mol-eV)
Quito2	$3,8 \times 10^{-6}$	65 - 0,67
Quito3	$5,9 \times 10^{-6}$	63 - 0,66
Base 2,5% HAC	$4,9 \times 10^{-8}$	55 - 0,57
Quito5	$2,9 \times 10^{-5}$	85 - 0,88
Quito6	$6,1 \times 10^{-5}$	38 - 0,39
Base 5% HAC	2×10^{-7}	48 - 0,50
Quito7	9×10^{-7}	74 - 0,77
Quito8	$5,4 \times 10^{-6}$	77 - 0,80
Base 10% HAC	$1,1 \times 10^{-8}$	72 - 0,75

Os melhores valores de condutividades foram obtidos para as amostras Quito5 e 6. Nota-se nas figuras anteriores que a condutividade aumenta, conforme esperado, quando se aumenta a quantidade de prótons ou glicerol adicionados ao filme. No entanto, esta quantidade começa a se limitar com o uso de solução de 5% de ácido acético e com adição de 0,8 g de glicerol, quando começa a ocorrer um pequeno decréscimo dos valores de condutividade. A partir da adição de 1,2 g de glicerol, as curvas começam a deixar de exibir um comportamento retilíneo (tipo Arrhenius) e passa a adquirir um formato curvo, característico do modelo VTF. Estes comportamentos lineares ou curvos, observados na figuras 6.1, nos sugerem que o mecanismo de condução iônica, pode ser uma combinação dos mecanismos do tipo *hopping* (Grotthuss) ou veicular.^{12,13,17,18}

6.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Primeiramente foram realizadas medidas de RMN de forma de linha e tempo de relaxação spin rede (T_1) do ^1H , em função da temperatura nos filmes de quitosana.

A figura 6.2 mostra a evolução da forma de linha de ressonância do ^1H em função da temperatura para as amostras Base 5% HAC e Quito5. Ambos os resultados são similares entre si e também com relação aos estudos anteriores mostrados nos capítulos 4 e 5. A diferença mais aparente entre os resultados da figura 6.2 está no fato de que o duplete de Pake é pouco evidente no caso (a).

A figura 6.3 mostra o resultado da largura de linha do ^1H em função da temperatura das três amostras Base e Quito2,5,8. A partir do início do estreitamento da linha de RMN do ^1H estimamos os valores de T_g^{NMR} , atribuindo-lhe os valores de 182 K (Base 2,5% e 5% HAC), 200 K (Base 10 % HAC), 177 K (Quito5 e Quito2) e 204 K (Quito8). Acima de 280 K a largura de linha atinge o seu valor residual.

A figura 6.4 ilustra a sobreposição dos gráficos da largura de linha da amostra Base 5% HAC e Quito5. Com a adição de 0.8 g glicerol, a temperatura de transição T_g^{NMR} se desloca para a região de baixa temperatura (de 216 K para 207 K) o que indica um aumento na mobilidade protônica. Outro efeito observado foi o aumento da largura de linha no regime de rede-rígida (baixa temperatura) com a adição do glicerol, o que indica um aumento na interação dipolar dos prótons presentes no polímero. Isso se deve provavelmente a inserção dos grupos CH_2 presentes no glicerol, responsáveis pelo duplete de Pake observado na figura 6.2(b).

Figura 6.2 – Espectros de ^1H RMN em algumas temperaturas selecionadas para a amostra (a) Base 5% HAC e (b) Quito5.

Da mesma maneira que nas análises anteriores podemos utilizar o modelo BPP para encontrar uma relação entre o processo de estreitamento da largura de linha e o tempo de correlação dos movimentos termicamente ativados. A partir deste modelo e dos dados da figura 6.3 é possível calcular o valor da energia de ativação, E_a , associado ao processo de estreitamento da linha de NMR.

Os valores de energia de ativação e as T_g^{RMN} para o processo de estreitamento da linha estão resumidos na tabela 6.2.

A figura 6.5(a) mostra o comportamento da taxa de relaxação spin-rede T_1^{-1} do ^1H das amostras Quito2, 5 e 8 em função da temperatura, as quais diferem entre si somente pela quantidade de HAC (2,5-10%) enquanto que a quantidade de glicerol é fixa em 0,8 g. Para cada temperatura associa-se um único valor para T_1 . Neste gráfico podemos observar a presença de um máximo simétrico para a taxa de

relaxação spin-rede que ocorre em temperaturas próximas a 245-258 K, para as três amostras investigadas.

Figura 6.3: Largura de linha 1H NMR em função da temperatura das amostras Base (a) e Quito2,5,8 (b)

A figura 6.5(a) sugere que a mobilidade do próton nestas amostras é pouco influenciada pela concentração de ácido, já que todas as curvas apresentam valores próximos para a temperatura em que ocorre o máximo da taxa de relaxação e, além disso, o valor da taxa de relaxação no máximo, $(T_1^{-1})_{\max}$, é o mesmo para as três amostras, em torno de 33 s^{-1} , indicando que o mecanismo de relaxação é similar para todas as amostras.

Figura 6.4: Dados da largura de linha 1H NMR em função da temperatura das amostras de Quito5 e Base 5% HAC, reproduzidos das figuras 6.3(a) e (b).

A fim de entender melhor os mecanismos que influenciam a condução protônica foram realizadas medidas com amostras Quito4-6, nas quais a quantidade de HAC é fixa em 5% e varia-se a quantidade de glicerol (0,4-1,2 g). Estes resultados estão mostrados na figura 6.5(b). Novamente, para cada temperatura associa-se um único valor para T_1 . O máximo da taxa de relaxação spin-rede é simétrico e ocorre em 256, 253 e 272 K para as amostras Quito4,5,6, respectivamente, e o valor de $(T_1^{-1})_{max}$ está em torno de 55, 33 e 30 s⁻¹, respectivamente. A amostra Quito5 apresentou o máximo em mais baixa temperatura, indicando um aumento na mobilidade protônica com relação às outras amostras, o que está consistente com os dados de condutividade, mostrados e discutidos no item 6.1.

As figuras 6.5(a) e 6.5(b) mostram que a temperatura onde ocorre o máximo da taxa de relaxação depende principalmente da quantidade de glicerol e não da concentração de ácido. Sendo que as curvas observadas são simétricas com relação ao ponto de máximo, pode-se assumir a existência de um processo termicamente ativado descrito por um único tempo de correlação. Estes fatos

indicam que o processo de relaxação é devido à dinâmica protônica que está associada aos movimentos moleculares da cadeia polimérica.

Tabela 6.2 - Parâmetros obtidos a partir da largura de linha para os eletrólitos a base de quitosana.

Amostra	T_g^{RMN} (K)	E_a (eV)
Base 2,5% HAC	207	0,26
Base 5,0% HAC	216	0,31
Base 10,0% HAC	223	0,31
Quito4	222	0,45
Quito2	203	0,50
Quito5	207	0,49
Quito8	215	0,49
Quito6	206	0,44

A figura 6.5(c) mostra o comportamento da taxa de relaxação spin-rede T_1^{-1} do ^1H das amostras Base 2.5-10% HAC, em função da temperatura. Em cada temperatura associa-se um único valor para T_1 . Neste gráfico podemos notar que a amostra com 5% de ácido apresentou um máximo em mais baixa temperatura, 310 K, onde o valor da taxa relaxação é de 23 s^{-1} . As curvas obtidas para as outras amostras são coincidentes, com o máximo em torno de 340-350 K.

Os resultados da figura 6.5(c) indicam que o processo de relaxação na amostra sem glicerol é influenciado pelo ácido acético, entretanto, a temperatura em que o máximo é observado é mais alta do que no caso das amostras com glicerol, indicando que, de fato, é a presença do glicerol que promove uma maior mobilidade protônica, estando em acordo com os dados de T_g^{NMR} e de condutividade.

A análise dos dados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) das figuras 6.5(a)-(c) foi realizada considerando a presença de um único mecanismo para o processo

de relaxação, utilizando o modelo BPP (apêndice 2). A figura 6.5(d) mostra dois exemplos. Os parâmetros obtidos desta análise para energia de ativação, o pré-fator do tempo de correlação e a temperatura do máximo estão mostrados na tabela 6.3.

Figura 6.5: (a-c) Taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^1H em função do inverso da temperatura dos filmes Quito2,4,6,8 e Bases. (d) Ajuste pelo modelo BPP dos dados experimentais das amostras Quito5 e Base 5% HAC. Para permitir comparações, o resultado das amostras Quito5 e Base 5% HAC estão reproduzidos nos gráficos.

Em todos os eletrólitos a base de quitosana estudados neste capítulo foi observada que a mobilidade protônica está relacionada unicamente ao mecanismo de condução do próton do tipo Grotthuss, de modo similar às amostras de gelatina com ácido clorídrico, já apresentadas no capítulo 4¹⁴⁻¹⁶.

Tabela 6.3 – Parâmetros de RMN obtidos para a taxa de relaxação spin-rede do eletrólito polimérico a base de quitosana com diferentes concentrações de ácido acético, sem a adição de glicerol e com diferentes quantidades de glicerol. A temperatura de transição vítrea, TgNMR, é determinada através do estreitamento de linha de RMN, Tmax é a temperatura do máximo da taxa de relaxação, Ea é a energia de ativação e τ_0 é o pré-fator exponencial do tempo de correlação

Amostra	T_{MAX} (K)	E_a (eV)	τ_0 (s)	τ_c (300K) (s)
Base 2,5% HAC	363	0,15	$2,3 \times 10^{-11}$	$7,6 \times 10^{-9}$
Base 5,0% HAC	310	0,16	$7,0 \times 10^{-12}$	$3,4 \times 10^{-9}$
Base 10,0% HAC	346	0,16	$1,3 \times 10^{-11}$	$6,3 \times 10^{-9}$
Quito4	254	0,20	$3,4 \times 10^{-13}$	$7,8 \times 10^{-10}$
Quito2	245	0,21	$1,4 \times 10^{-13}$	$4,7 \times 10^{-10}$
Quito5	258	0,25	$2,9 \times 10^{-14}$	$4,6 \times 10^{-10}$
Quito8	254	0,25	$3,0 \times 10^{-14}$	$4,8 \times 10^{-10}$
Quito6	272	0,26	$4,3 \times 10^{-14}$	$1,0 \times 10^{-9}$

Tanto a transição do estreitamento da largura de linha observada no espectro de RMN do 1H (figuras 6.3(a) e (b)), como a forma simétrica da curva de relaxação spin-rede (figuras 6.5(a) e (b)), estão de acordo com o mecanismo do tipo Grotthuss, o que nos sugere que a condutividade iônica ocorre através dos saltos do próton de uma espécie de complexação para outra.

6.3 - ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A utilização da técnica de UV-vis para eletrólitos sólidos poliméricos está baseada, principalmente na observação da transmitância deste material na região do visível (400 a 800nm). Desta forma, quanto maior a transmitância nesta região, maior será a transparência do filme, viabilizando sua aplicação em janelas eletrocromáticas, por exemplo.

Podemos observar na figura 6.6(a), que os filmes obtidos apresentam boa transparência na região do visível, grande parte com transmitância de 75-92% na região do visível.

A figura 6.6(b) mostra as transmitâncias dos filmes de quitosana com diferentes concentrações de ácido acético sem a adição de glicerol. Estes filmes apresentam transparência de 74-80% em 800 nm, similar às amostras contendo glicerol.

Na verdade, houve apenas uma pequena diferença na transmitância das amostras (figura 6.6(a) e (b)), o que nos sugere que quantidades distintas de ácido acético e glicerol têm pouco efeito nesta medida. Mesmo com esta pequena diferença, os eletrólitos de quitosana apresentam uma alta transmitância, tornando estes eletrólitos promissores a aplicações opto-eletrônicos.

Figura 6.6 – Espectros de UV-vis para os filmes Quito1-9. (a) e Bases (b).

As transmitâncias obtidas para os eletrólitos de quitosana são similares às obtidas para os eletrólitos de gelatina (capítulo 4) e com as obtidas em estudos anteriores de ESPs ^{1,3-8}.

6.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Outro aspecto estudado foi a morfologia dos eletrólitos poliméricos preparados a partir de quitosana. Como podemos observar na figura 6.7, em analogia às amostras de gelatina, as micrografias mostraram boa homogeneidade das superfícies, o que pode ser estendido para o filme como um todo. Novamente, este resultado indica que a concentração do ácido acético e diferentes quantidades de glicerol não influenciam esta propriedade.

O manuseio das amostras revelou também seu caráter bastante maleável e boa aderência ao substrato de vidro e aço.

Figura 6.7 - Morfologia dos filmes de quitosana Quito1-9, com ampliação de 10.000 vezes.

As micrografias (não mostradas aqui) das amostras contendo diferentes concentrações de ácido acético (2,5 – 10%) sem a adição de glicerol, são similares às anteriores e também apresentam boa homogeneidade.

As micrografias obtidas para os eletrólitos de quitosana também são similares às obtidas para os eletrólitos de gelatina com ácido acético e clorídrico (capítulo 4) e com as obtidas em estudos anteriores de ESPs ^{1,3-8}.

6.5 - ANÁLISES TÉRMICAS

As análises termogravimétricas (TGA) mostradas na figura 6.8(a) revelam que os eletrólitos perdem por volta de 8% de água entre 29 e 300°C. A partir de 300°C há uma perda brusca de massa, em torno de 85%, devido à degradação da quitosana. No caso dos filmes preparados, a presença de ácido colabora com um deslocamento de aproximadamente 100°C, para baixa temperatura, do início da degradação dos eletrólitos. Em outras palavras, o ácido funciona como um catalisador para o processo de degradação dos filmes, provocando uma perda brusca de massa a partir de 200°C, independentemente das quantidades de ácido e glicerol. Embora ocorra uma diminuição da temperatura de degradação com relação ao pó de quitosana, os eletrólitos possuem estabilidade térmica suficiente para aplicações em dispositivos opto-eletrônicos.

Figura 6.8 – Curvas termogravimétricas dos filmes de quitosana em pó, Quito1-9 e Bases.

A figura 6.8(b) mostra que a amostra Base 5% HAC perde por volta de 15% de água entre a temperatura ambiente e 150 °C, enquanto que as amostras Base 2,5 e 10% HAC perdem por volta de 5% no mesmo intervalo de temperatura. Ao

atingir uma temperatura de aproximadamente 200°C observa-se o início do processo de degradação das amostras, que segue até 550°C com uma perda de massa de em torno 46% para a amostra Base 5% HAC e 51% para as amostras Base 2,5 e 10% HAC, devido à degradação da quitosana. Neste processo a amostra passa por reações endotérmicas de hidrólise e oxidação. Durante essa etapa ocorre a ruptura aleatória das cadeias poliméricas, provocando liberação de componentes de baixa massa molar que se vaporizam, levando à perda de massa observada na figura 6.8(b). Também nesse caso há provavelmente a ação catalítica do ácido no processo de decomposição. Na etapa final acima de 550°C até 800°C ocorrem reações exotérmicas originadas do final da pirólise da quitosana, sendo evidenciado pela pequena quantidade de cinzas a 800°C de aproximadamente 6% originadas pelos resíduos de carbono.

Concluindo, estes eletrólitos são termicamente estáveis até 80-100°C, além de os resultados obtidos são similares aos obtidos em estudos anteriores de ESPs 1,3-8.

CONCLUSÕES

O presente capítulo apresentou os resultados do estudo de polímeros condutores iônicos usando como material de partida a quitosana. Dentre os principais resultados obtidos deste trabalho destacam-se a viabilidade da preparação de condutores iônicos utilizando quitosana e a possibilidade do estudo sistemático desses eletrólitos.

Além disso, foi possível obter várias amostras com valores de condutividade da ordem de 10^{-5} S/cm, sendo que o eletrólito Quito5 apresentou o melhor valor de

condutividade iônica, $2,9 \times 10^{-5}$ S/cm na temperatura ambiente e $2,8 \times 10^{-4}$ S/cm em 68°C . Esse eletrólito também mostrou ter boa reprodutibilidade, uma vez que diversas amostras preparadas nas mesmas condições apresentaram valores de condutividade muito semelhantes.

Foi verificado que estes eletrólitos na forma de filme possuem uma boa transparência, apresentando transmitâncias entre 75 e 92% na região do visível.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que os eletrólitos possuem um alto grau de homogeneidade, não apresentando trincas ou rachaduras, e os reagentes utilizados na preparação dos eletrólitos foram todos dissolvidos. O manuseio destas amostras revelou boa maleabilidade e aderência ao substrato de vidro e aço.

As análises térmicas dos eletrólitos indicaram uma boa estabilidade térmica até 100°C .

A fim de se obter uma correta avaliação das propriedades de transporte iônico, foram realizadas medidas de ressonância magnética nuclear do próton. As temperaturas de transição vítrea dos eletrólitos ($T_g^{NMR} \sim 203\text{-}216$ K) foram obtidas do estreitamento de linha de RMN. A taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura mostrou um máximo bem definido cuja posição depende tanto da quantidade do plastificante adicionada, o que reflete a alta mobilidade do próton nestes eletrólitos. Os resultados de RMN sugerem que a condutividade iônica resulta do mecanismo do tipo Grotthuss, de modo similar aos eletrólitos a base de gelatina.

Todos os resultados apresentados neste capítulo sugerem que eletrólitos poliméricos protônicos a base quitosana plastificados com glicerol e contendo ácido acético são muito promissores para serem aplicados em dispositivos optoeletrônicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- RAPHAEL, E., **Desenvolvimento de novos materiais a base de polímeros naturais**, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 2- AGNIESZKA PAWLICKA, MARINS DANCZUK, WLADYSTAW WIECZOREK AND EWA ZYGADŁO-MONIKOWSKA. **Influence of Plasticizer Type on the Properties of Polymer Electrolytes Based on Chitosan**. Journal of Physical Chemistry. v. 112, p. 8888-8895, 2008.
- 3 - RAPHAEL, Ellen. **Estudo de eletrólitos poliméricos à base de agar para aplicação em dispositivos eletrocrômicos** São Carlos, 2010. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo
- 4 - REGIANI, A. M. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos à base de polissacarídeos: Síntese e caracterização**. 2000. 161f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- 5 - MACHADO, G.; FERREIRA, H.; PAWLICKA, A. Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 3827 - 3831, 2005.
- 6 - Danczuk, M. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de quitosana**. 2007. 126f. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.
- 7 - DRAGUNSKI, DOUGLAS C., **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido**, Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2003.
- 8 - MACHADO, GILMARA DE OLIVEIRA, **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose - hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose**, Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2004.
- 9 – R.I. MATTOS; A. PAWLICKA; J.F. LIMA; C.E. TAMBELLI; C.J. MAGON; J.P. DONOSO, Magnetic resonance and conductivity study of gelatin-based proton conductor polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*, v., 55 p., 1396-1400, 2010.
- 10 - BASKARAM, R.; SELVASEKARAPANDIAN, S.; HIRANKUMAR, G.; BHUVANESWARI, M. S. **Ionics**, v. 10, p. 129, 2004.
- 11 - WIECZOREK, W.; ZUKOWSKA, G.; OSTROVSKII, D.; FLORJANCZYK, Z. The application of mesoionic compounds into proton-conducting polymer gels. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105 p. 9686, 2001.

- 12 - EIKERLING, M.; KOMYSHEV, A.A.; KUZNETSOV, A.M.; ULSTRUP, J.; WALBRAN, S. *Journal. Chemical Physics B* 2001, 105, 3646
- 13 - KREUER, K.D. *Solid State Ionics* 1997, 94, 55.
- 14 - KREUER, K.D. *Solid State Ionics* 1997, 94, 55.
- 15 - KREUER, K.D. *Chem. Mater.* 1996, 5, 610.
- 16 - EIKERLING, M.; KOMYSHEV, A.A.; KUZNETSOV, A.M.; ULSTRUP, J.; WALBRAN, S. *J. Chemical Physics B* 2001, 105, 3646
- 17 - KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, p. 1 – 27, 2000
- 18 - OSMAN Z., IBRAHIM Z.A., AROF A.K. Conductivity enhancement due to ion dissociation in plasticized chitosan based polymer electrolytes. **Carbohydrate. Polymers**. V. 44, p. (167-173), 2001

CAPÍTULO 7 - RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS FILMES DE BLENDA

7.1- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

As medidas de condutividade ac das blendas de gelatina-quitosana com ácido acético (GAHAC) e ácido clorídrico (GQHCl) foram realizadas no intervalo de temperatura de 300 K a 356 K. Os resultados estão mostrados na figura de 7.1, onde podemos observar que as condutividades iônicas obtidas foram da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} S cm⁻¹.

Como nos casos anteriores, o plastificante interage com as macromoléculas separando as cadeias, favorecendo o aumento da condutividade iônica e também, eventualmente, melhorando as propriedades mecânicas. Isso ocorre devido à interação dos grupos hidroxilas (OH) do plastificante com os grupos NH₂, OH^{1,2}. Portanto a adição do plastificante nas blendas promove a redução das forças intermoleculares do polímero, através das moléculas do plastificante que atuam entre as cadeias da macromolécula formando interações do tipo polímero-plastificante, reduzindo desta forma a cristalinidade, aumentando o volume livre (espaço não ocupado pelas moléculas), diminuindo a energia de ativação dos movimentos da cadeia polimérica, o que resulta em um eletrólito polimérico flexível e condutor.

A figura 7.1 mostra o logaritmo da condutividade em função de 1000/T. Os valores de condutividade obtidos para as blendas de gelatina-quitosana com ácido acético e com ácido clorídrico são, respectivamente: $2,56 \times 10^{-5}$ e $2,31 \times 10^{-5}$ S/cm

em temperatura ambiente e $6,4 \times 10^{-4}$ e $8,51 \times 10^{-4}$ S/cm em 80°C . A partir destes dados podemos observar que a blenda GQHCl apresenta condutividade iônica em altas temperaturas um pouco maior quando comparada com a amostra GQHAC, enquanto que para baixas temperaturas ambas apresentam condutividades semelhantes.

Figura 7.1 – Logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura para as blendas de gelatina-quitosana em ácido acético e a blenda de gelatina-quitosana em ácido clorídrico.

Comparando estes valores com os obtidos por E. Raphael ³ (tabela 7.1) para as blendas de agar-quitosana observa-se que os últimos representam melhores valores de condutividade: $7,9 \times 10^{-5}$ S/cm em temperatura ambiente e $2,4 \times 10^{-3}$ em 80°C . Este fato nos sugere que o sistema agar-quitosana deve possuir um arranjo de cadeias poliméricas mais favorável para o deslocamento de íons e assim promover melhores condições para o transporte de carga.

Este fato ainda pode ser explicado considerando que ambas as macromoléculas naturais (agar e quitosana) são da mesma família de polissacarídeos, cujas soluções formam polieletrólitos, isto é, uma com cadeia

carregada positivamente (quitosana) e outra com cadeia carregada negativamente (agar).

Contudo, os valores de condutividade obtidos para a blenda de gelatina-quitosana são adequados para aplicações em dispositivos eletrocromicos, apesar de serem inferiores aos da blenda de agar-quitosana.

Os valores de energia de ativação foram calculados a partir dos dados da figura 7.1 de acordo com o procedimento mostrado no apêndice 1. A tabela 7.1 mostra os valores das energias de ativação para as amostras de blendas: agar-quitosana, agar-gelatina e gelatina-quitosana com ácidos acético e clorídrico.

A blenda de agar-quitosana, embora apresente o maior valor de condutividade em temperatura ambiente, também apresenta o maior valor de energia de ativação, o que nos indica que, embora a condutividade iônica tenha sido maior para esta blenda, as barreiras de energia são mais reduzidas nos eletrólitos a base de gelatina (capítulo 4) ou a base de blendas agar-gelatina e gelatina-quitosana^{2,6,9,10,11}.

Tabela 7.1 – Valores de condutividade iônica e energia de ativação para as blendas

	agar-quitosana ³	agar-gelatina ³	GQAC	GQHCl
$\sigma_{(25^{\circ}\text{C})}$ S/cm	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-5}$
$\sigma_{(80^{\circ}\text{C})}$ S/cm	$2,4 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-4}$
E_a (kJ/mol)	62	47	57	51

Também vale lembrar que o comportamento linear dos dados de condutividade iônica das blendas aqui estudadas segue o modelo de Arrhenius, como já observado nos estudos anteriores de SPE^{3,4-8}, e no capítulo 4, o que indica

que o mecanismo de condução iônica, assim como nos demais casos já estudados, é do tipo *hopping* ou Grotthuss.

7.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

No sentido de entender melhor os sistemas de blendas de gelatina, agar e quitosana, foram feitas as medidas de ressonância magnética nuclear em estado sólido como descrito anteriormente.

Primeiramente foram realizadas medidas de RMN de forma de linha e tempo de relaxação spin-rede (T_1) do ^1H , em função da temperatura nas amostras de blendas.

As figuras 7.2(a) e (b) mostram a evolução da forma de linha de ressonância do ^1H em função da temperatura e os resultados obtidos são muito similares aos que foram discutidos nos capítulos anteriores.

O regime de rede rígida encontra-se abaixo de 200 K e acima de 210 K foi observado um estreitamento da linha. O início do estreitamento da linha das blendas de gelatina-quitosana, agar-gelatina e agar-quitosana estão próximas a 214, 214 e 209 K, respectivamente. Acima de 260 K a forma de linha atinge seu valor residual, limitado pela não-homogeneidade do campo magnético estático e apresentando uma forma muito estreita,.

A análise dos dados da forma de linha do ^1H (figura 7.2(b)) foi realizada utilizando o mesmo procedimento descrito no apêndice 2 de onde se obtém a energia de ativação e a temperatura de transição vítrea, T_g^{RMN} , mostrados na tabela 7.2.

Figura 7.2 –Resultados de ^1H RMN em função da temperatura. (a) espectros em algumas temperaturas selecionadas para a amostra GQHAC, (b) Largura de linha em função da temperatura para as blendas.

O deslocamento da T_g^{RMN} e da temperatura de estreitamento para mais baixas temperaturas nos indica que a blenda de agar-quitosana apresenta uma mobilidade protônica maior que as outras duas blendas estudadas.

Tabela 7.2 –Temperatura de transição vítrea e energia de ativação obtidos da largura de linha do ^1H RMN para as blendas

	agar-quitosana	GQHAC	agar-gelatina
T_g^{RMN} (K)	209	214	214
E_a (eV)	0.51	0.49	0.51

A figura 7.3 mostra o comportamento da taxa de relaxação spin-rede T_1^{-1} do ^1H das três blendas estudadas em função da temperatura. Em cada temperatura, o processo de relaxação é observado como um decaimento 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, T_{max} , em 251 K, 287 K e 270 K para as blendas de agar-quitosana, gelatina-quitosana e agar-gelatina, respectivamente.

Figura 7.3: Taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do 1H em função do inverso da temperatura das blendas GQHAC, agar-gelatina e agar-quitosana.

O deslocamento no T_{max} para a blenda de agar-quitosana para mais baixa temperatura indica um aumento na mobilidade do próton, o que está consistente com os dados de condutividade, mencionados e discutidos no item 7.1.

A análise dos dados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) (figura 7.4) foi realizada utilizando o mesmo procedimento descrito no apêndice 2, considerando a presença de dois mecanismos para o processo de relaxação. Estas figuras ilustram o ajuste pelo modelo BPP dos dados experimentais da figura 7.3. Os parâmetros obtidos do ajuste para energia de ativação, o pré-fator do tempo de correlação e a temperatura do máximo estão mostrados na tabela 7.3.

Figura 7.4: Ajuste pelo modelo BPP dos dados experimentais das blenda blendas GQHAC (a), agar-gelatina (b) e agar-quitosana (c).

As curvas da taxa de relaxação spin-rede mostradas nas figuras 7.4 apresentam uma forma assimétrica em torno do máximo da taxa de relaxação. A energia de ativação obtida pelo mecanismo 1 (no lado de baixa temperatura do máximo de T_1^{-1}) é $E_a \sim 0,23, 0,26$ eV, que é maior do que as obtidas pelo mecanismo 2 (no lado de alta temperatura), $E_a \sim 0,08-0,10$ eV. Os resultados estão resumidos na tabela 7.3.

Estes resultados indicam que o processo de relaxação (figura 7.4) é devido à dinâmica protônica, tanto do glicerol quanto do ácido acético presentes nas três blendas, bem como das macromoléculas utilizadas. A dinâmica protônica no glicerol está associada aos seus movimentos moleculares que, portanto contribuem para a relaxação medida. Podemos notar que a temperatura $(T_1^{-1})_{\max}$ depende da concentração de ácido acético, do plastificante e da interação das macromoléculas utilizadas, mostrando um comportamento similar aos dados de T_g^{NMR} (tabela 7.2) e de condutividade (item 7.1). O valor de $(T_1^{-1})_{\max}$ é de 33 s^{-1} para a blenda de agar-quitosana e de 23 s^{-1} para as blendas de agar-gelatina e para a gelatina-quitosana,

estes valores nos indicam que o mecanismo de relaxação é similar para todas as amostras.

Tabela 7.3 – Parâmetros de RMN obtidos da taxa de relaxação spin-rede para as três blendas estudadas. T_{max} é a temperatura do máximo da taxa de relaxação, E_a é a energia de ativação, τ_0 é o pré-fator exponencial do tempo de correlação e (T₁⁻¹)_{Max} é o máximo da taxa de relaxação

Mecanismo	Parâmetros	agar-quitosana	GQHAC	agar-gelatina
1	T_{max} (K)	251	287	270
1	E_a (eV)	0,26	0,26	0,23
2	E_a (eV)	0,10	0,08	0,09
1	τ_0 (s)	$1,7 \times 10^{-14}$	$7,5 \times 10^{-14}$	$1,3 \times 10^{-13}$
2	τ_0 (s)	$9,0 \times 10^{-11}$	$3,4 \times 10^{-10}$	$1,10 \times 10^{-10}$
	τ (300K) (s)	$4,0 \times 10^{-10}$	$17,0 \times 10^{-10}$	$9,5 \times 10^{-10}$
	$(T_1^{-1})_{Max}$ (s ⁻¹)	33	23	23

Os resultados de relaxação spin-rede mostrados aqui indicam que a mobilidade protônica está relacionada com a combinação de dois mecanismos de condução do próton, mecanismo veicular e mecanismo de Grotthuss, de modo similar as amostras de gelatina com ácido acético¹²⁻¹⁴.

A transição do estreitamento da largura de linha observada no espectro de RMN do ¹H (figura 7.2(b)) está de acordo com o mecanismo do tipo Grotthuss, mas a forma assimétrica da curva de relaxação spin-rede (figura 7.3) indica dinâmicas iônicas distintas, associadas com diferentes complexações do íon, e sugerindo a possibilidade do mecanismo tipo veicular. Os resultados de RMN dos eletrólitos protônicos estudados aqui sugerem que a condutividade iônica resulta da

combinação de ambos os mecanismos do tipo veicular e do tipo Grotthuss, o que está de acordo com Jeffrey *et al.*^{15,16}.

7.3 - ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A figura 7.5, apresenta espectros de UV-vis para as blendas GQHAC e GQHCl. Através dessa figura observa-se que a transmitância das duas amostras aumenta com o aumento do comprimento de onda, de zero na região UV (200nm) até entre 57 e 73% na região visível, respectivamente. Na região do ultravioleta (200 a 400nm) os valores de transmitância dos filmes aumentam de próximo de zero em 200 nm para 23 e 56% em 400 nm, respectivamente. Na região do infravermelho-próximo, a transmitância se mantém próxima de 57 e 73%, respectivamente.

Figura 7.5: Espectros de UV-vis para os filmes GQHAC e GQHCl.

A análise desses resultados revela que houve diferença na transmitância entre as amostras, evidenciando que ácidos diferentes (acético ou clorídrico) afetam

a transmitância das amostras. Deste modo, podemos observar que as blendas preparadas com ácido clorídrico possuem um valor de transmitância maior que as blendas preparadas com ácido acético. Este resultado é semelhante a outros ESPs a base de alguns polissacarídeos ^{2,7,9,17-19}.

Segundo E.Raphael ³ as blendas de agar-gelatina e agar-quitosana apresentam valores de transmitância entre 73 e 86% na região visível, sendo estes melhores que os das blendas de gelatina-quitosana com ácidos acético e clorídrico aqui estudadas.

Apesar disso, podemos considerar que os filmes aqui estudados são suficientemente transparentes na região visível.

7.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A figura 7.6 apresenta micrografias para as amostras de blendas de gelatina-quitosana com ácido acético e ácido clorídrico.

Figura 7.6 - Microscopia das amostras de das blendas com gelatina-quitosana com ácido acético e ácido clorídrico. Ampliação: 5000x.

As micrografias das amostras novamente mostram boa homogeneidade das superfícies o que pode ser estendido para o filme como um todo, isto, nos indica que houve compatibilidade entre a proteína e o polissacarídeo.

Desse modo, a boa homogeneidade e dissolução dos reagentes usados, ausência de rugosidade, ondulações e rachaduras além da ótima maleabilidade e aderência das amostras ao substrato de vidro e aço foram notadas durante o manuseio das mesmas.

Os resultados obtidos para as blendas de gelatina-quitosana com ácido acético e clorídrico são similares aos resultados obtidos nos capítulos anteriores e também, aos resultados obtidos em estudos anteriores de ESPs ^{1,3,4,6-8}.

7.5 - ANÁLISES TÉRMICAS

As análises de termogravimetria (TGA) (figuras 7.7) foram realizadas com o objetivo de verificar a estabilidade térmica dos eletrólitos para a blenda de gelatina-quitosana com ácido acético (GQHAC) e ácido clorídrico (GQHCl).

Figura 7.7 - Curvas termogravimétricas das blendas GQHCA e GQHCl.

A figura 7.7 mostra uma perda de massa em torno de 5 a 10% (GQHAC) e 15% (GQHCl) no intervalo da temperatura ambiente até 150°C e 110°C, respectivamente, antes de iniciar a degradação. Essa etapa do processo corresponde à perda de água retida no interior da amostra.

Os eletrólitos GQHAC e GQHCl ao atingirem uma temperatura de aproximadamente 200°C e 140°C começam a sofrer o processo de degradação que segue até 500°C com uma perda de massa de aproximadamente 75 e 70%, respectivamente. Neste processo a amostra passa por reações endotérmicas de hidrólise e oxidação das cadeias poliméricas que provocam liberação de componentes de baixa massa molar que se vaporizam, levando à perda de massa. Também nesse caso há provavelmente a ação catalítica dos ácidos, evidenciado pela pequena quantidade de cinzas a 800°C e 900 °C. Na etapa final acima de 500°C até 800°C e 900°C ocorrem reações exotérmicas originadas do final da pirólise das macromoléculas com uma perda de massa entre 10 e 2%, restando por volta de 5 e 9% de cinzas atribuídas aos resíduos de carbono.

O resultado destas análises mostrou que as blendas GQHAC e GQHCl são termicamente estáveis até aproximadamente 140°C. Além disso, estes resultados são similares aos obtidos nos capítulos anteriores e também aos obtidos em estudos anteriores de ESPs ^{1,3,4,6,7,8}.

CONCLUSÕES

Dentre os principais resultados obtidos neste capítulo destacam-se a viabilidade de preparar condutores iônicos utilizando como material de partida a

mistura de duas macromoléculas (gelatina comercial e quitosana) e a possibilidade do estudo sistemático desses eletrólitos.

Foram preparados eletrólitos poliméricos de blendas de gelatina-quitosana com ácido acético e ácido clorídrico. Os filmes obtidos apresentaram boa transparência de 57 e 73%, na região do visível.

Os valores de condutividade de ambas as blendas estudadas estão próximos de 10^{-5} S/cm, porém a blenda de gelatina-quitosana com ácido clorídrico apresentou um valor um pouco maior que a blenda com ácido acético. Entretanto, estes valores de condutividade iônica ainda são muito inferiores as blendas de agar-quitosana ($7,9 \times 10^{-5}$ S/cm à temperatura ambiente e $2,4 \times 10^{-3}$ S/cm a 80°C)³. Os resultados de condutividade iônica em função da temperatura apresentaram comportamento do tipo Arrhenius para ambas as blendas estudadas.

As micrografias mostram que os filmes preparados possuem uma superfície homogênea e uniforme, indicando que ocorreu boa compatibilização entre as diferentes macromoléculas (gelatina e quitosana) utilizadas no preparo das blendas.

Os dados de análise térmica (TGA) nos mostram que as blendas estudadas possuem uma boa estabilidade térmica.

As temperaturas de transição vítrea (T_g^{NMR}) dos eletrólitos foram obtidas do estreitamento de linha de RMN. A taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura mostrou um máximo bem definido cuja posição depende do tipo de combinação das macromoléculas utilizadas (gelatina, quitosana e agar) o que reflete a alta mobilidade do próton nestes eletrólitos.

Todos os resultados apresentados neste capítulo sugerem que eletrólitos poliméricos protônicos a base de blendas de gelatina-quitosana com ácido acético e

ácido clorídrico são muito promissores para serem aplicados em dispositivos optoeletrônicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- RAPHAEL, E., **Desenvolvimento de novos materiais a base de polímeros naturais**, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 2- AGNIESZKA PAWLICKA, MARINS DANCZUK, WLADYSTAW WIECZOREK AND EWA ZYGADŁO-MONIKOWSKA. **Influence of Plasticizer Type on the Properties of Polymer Electrolytes Based on Chitosan**. Journal of Physical Chemistry. v. 112, p. 8888-8895, 2008.
- 3 - RAPHAEL, Ellen. **Estudo de eletrólitos poliméricos à base de agar para aplicação em dispositivos eletrocromicos** São Carlos, 2010. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo
- 4 - REGIANI, A. M. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos à base de polissacarídeos: Síntese e caracterização**. 2000. 161f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- 5 - MACHADO, G.; FERREIRA, H.; PAWLICKA, A. Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 3827 - 3831, 2005.
- 6 - Danczuk, M. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de quitosana**. 2007. 126f. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.
- 7 - DRAGUNSKI, DOUGLAS C., *Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido*, Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2003.
- 8 - MACHADO, GILMARA DE OLIVEIRA, *Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose - hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose*, Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2004.
- 9 - D.F. Vieira, C.O. Avellaneda, A. Pawlicka, Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte, *Electrochim Acta*, 53 (2007) 1404-1408.
- 10 - BASKARAM, R.; SELVASEKARAPANDIAN, S.; HIRANKUMAR, G.; BHUVANESWARI, M. S. **Ionics**, v. 10, p. 129, 2004.

- 11 - WIECZOREK, W.; ZUKOWSKA, G.; OSTROVSKII, D.; FLORJANCZYK, Z. The application of mesoionic compounds into proton-conducting polymer gels. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105 p. 9686, 2001.
- 12 - 56 - Kreuer, K.D. *Solid State Ionics* 1997, 94, 55.
- 13 - 57 - Kreuer, K.D. *Chem. Mater.* 1996, 5, 610.
- 14 - 58 - Eikerling, M.; Komyshev, A.A.; Kuznetsov, A.M.; Ulstrup, J.; Walbran, S. J. *Chemical Physics B* 2001, 105, 3646
- 15 - 38 - K.R. Jeffrey, W. Wieczorek, D. Raducha, J.R. Stevens, J. *Chemical Physics* 110 (1999) 7474.
- 16 - 39 - K.R. Jeffrey, G.Z. Zukowska, J.R. Stevens, J. *Chemical Physics* 119 (2003) 2422.
- 17 - Avellaneda, C.O, Vieira, D.F., Al-Kahlout, A., Heusing, S., Leite, E.R., Pawlicka A., Aegerter M.A. All solid-state electrochromic devices with gelatin-based electrolyte. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 228–233
- 18 - DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Starch based solid polymeric electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A, Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 374, p. 561 - 568, 2002.
- 19 - RAPHAEL, E.; AVELLANEDA, C. O.; MANZOLLI, B.; PAWLICKA, A. Agar-based films for application as polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 2009.

CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES FINAIS

Nesta tese foram preparados e caracterizados eletrólitos poliméricos protônicos a base de gelatina com ácido acético e clorídrico; gelatina com ácido acético com adição de diferentes tipos de soluções de nanopartículas metálicas; quitosana com ácido acético, blendas de gelatina com quitosana com ácido acético e clorídrico. Modificações físico-químicas foram efetuadas no tanto na gelatina como na quitosana através da adição de glicerol, bem como de formaldeído, no caso da gelatina (para promover o entrecruzamento do polímero e a formação dos filmes).

Dentre os principais resultados obtidos desta tese destacam-se a viabilidade de preparar condutores iônicos utilizando como material de partida gelatina, quitosana e blendas de gelatina-quitosana e a possibilidade do estudo sistemático desses eletrólitos.

Os valores de condutividade iônica dos eletrólitos é da ordem de 10^{-5} S/cm para os filmes de gelatina (ácido acético e clorídrico), quitosana (com 0,8 e 1,2 g de glicerol com 5% de HAC) e blendas e em entre 10^{-6} a 10^{-8} para os eletrólitos de gelatina com nanopartículas. Estes estudos revelaram que a concentração de ácido acético ou clorídrico (gelatina), influencia a condutividade iônica dos eletrólitos, já para as blendas esta diferença é muito pequena. No caso do filme de gelatina com nanopartículas a condutividade diminui de forma significativa devido a adição dos diferentes tipos de nanopartículas. Em relação aos eletrólitos de quitosana a condutividade iônica é influenciada pela quantidade de glicerol adicionado. Os filmes que apresentaram melhores valores de condutividade iônica foram: GACG26, Quito5 e Quito6 e a blenda GQHCl.

Verificou-se que o aumento da temperatura até 80°C promove o aumento da condutividade iônica para todos os filmes estudados. Estes resultados mostram um comportamento Arrhenius para os filmes a base de gelatina, gelatina com nanopartículas e blendas. A maioria dos filmes a base de quitosana apresentaram comportamento do tipo Arrhenius, mas alguns filmes apresentaram comportamento do tipo VTF (Quito1, Quito4 e Quito9).

As temperaturas de transição vítrea (T_g) dos eletrólitos foram obtidas do estreitamento de linha de RMN. A taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura mostrou um máximo bem definido cuja posição, no caso da gelatina depende da concentração de ácido e, no caso da quitosana depende da quantidade de glicerol, refletindo a alta mobilidade do próton nesses eletrólitos.

Os resultados de RMN para os filmes de gelatina com e sem nanopartículas com ácido acético e blendas de gelatina-quitosana nos revelaram que o mecanismo de condução protônica é uma combinação dos mecanismos veicular e Grotthuss. Para os filmes de gelatina com ácido clorídrico e quitosana o mecanismo de condução protônica é unicamente do tipo Grotthuss.

O espectro de RPE das amostras dopadas com perclorato de cobre indica a presença de íons paramagnéticos Cu^{2+} em sítios axialmente distorcidos. A forma de linha na região paralela revela a presença de duas coordenações diferentes de cobre. O espectro ESEEM mostra a interação dos núcleos ^1H e ^{14}N com os íons Cu^{2+} , sugerindo que ambos os núcleos ^1H (gelatina e plastificante) e o ^{14}N (glicina e prolina da gelatina) interagem com o íon de cobre complexado no sistema, tanto para o eletrólito com ácido acético, como para o eletrólito com ácido clorídrico.

Os resultados de MEV revelaram que estes eletrólitos poliméricos protônicos apresentam uma superfície homogênea, sem a presença de rachaduras ou trincas. O manuseio das amostras obtidas revelou boa maleabilidade e aderência ao vidro.

A estabilidade térmica obtida foi em torno de 140°C, para os eletrólitos de gelatina e blendas e 100°C, para os eletrólitos de quitosana, já os eletrólitos com nanopartículas apresentaram uma estabilidade térmica menor em torno de 120°C.

A transparência no visível é de 95% para os eletrólitos de gelatina, 90% para os eletrólitos de quitosana; 53% e 70% para as blendas de gelatina-quitosana com ácido acético e gelatina-quitosana com ácido clorídrico, respectivamente. Já os eletrólitos com a adição de nanopartículas de óxido de estanho apresentaram os piores valores de transmitância em torno de 65% (para a melhor amostra analisada), as amostras com nanopartículas de óxido de zircônio 88% (para o melhor resultado obtido) e finalmente, as amostras com nanopartículas de ouro apresentam transparência em torno de 90%. Neste último caso o valor foi próximo dos resultados obtidos pela amostra sem nanopartículas.

Com base nesses resultados pode-se concluir que a gelatina e a quitosana representam um material de grande interesse na obtenção de eletrólitos poliméricos, para condutores protônicos e que o preparo de blendas a partir da gelatina-quitosana também se mostraram promissoras a serem aplicadas em dispositivos eletrocrômicos. Os eletrólitos a base de gelatina com nanopartículas não são adequados para aplicações em dispositivos eletrocrômicos, devido a sua baixa transparência e baixa condutividade iônica.

APÊNDICE 1

Aquisição e análise dos dados de condutividade

A impedância é um parâmetro importante para caracterizar circuitos elétricos, componentes e também os materiais que são utilizados nos componentes¹.

A impedância é denotada por Z e representa a oposição que o componente (ou material) oferece ao fluxo de corrente alternada (ac) em uma dada frequência. Normalmente, a impedância é representada por uma quantidade complexa que é, graficamente, mostrada como um vetor no plano complexo (ver figura A1-1).

Figura A1-1 – O vetor impedância (Z) consiste de uma componente real (Z') e uma componente imaginária (Z'').

O vetor impedância consiste de uma componente real, chamada de resistência (Z') e uma componente imaginária, chamada de reatância (Z''), ficando assim expressa por suas coordenadas, $Z = Z' + jZ''$.

Algumas vezes, é interessante especificar-se o recíproco da impedância, $1/Z = 1/(Z' + jZ'') = A = A' + jA''$, onde A é chamada de admitância, A' é a condutância e A'' a susceptância. A unidade da impedância é o Ohm (Ω) e a da admitância é o Siemens ($S = 1/\Omega$).

Nos exemplos utilizados neste trabalho, o sistema amostra-eletrodos pode ser representado por um circuito equivalente composto por um resistor R em paralelo a um capacitor C (figura A1.2), cuja impedância em uma frequência ω vale:

$$Z = Z' + jZ'' = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (\text{A1-1})$$

Nesta situação particular, ao variar-se a frequência, ω , o vetor $Z(\omega)$ se altera tanto em módulo como em direção de tal forma a descrever um semicírculo no plano complexo, conforme mostrado na figura A1-2.

Figura A1-2 – No caso de um circuito equivalente do tipo RC em paralelo, o lugar geométrico das componentes $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ é uma semi-circunferência de diâmetro R .

Na maioria das situações, o objetivo é medir-se o valor de R , que representa a resistência da amostra, o que pode ser identificado como o diâmetro do semicírculo medido experimentalmente.

A partir do valor da resistência, R , pode-se calcular a condutividade, σ , através de:

$$\sigma = \frac{l}{R_s} \quad (\text{A1-2})$$

sendo l a espessura do filme (expressa em cm), s a área superficial (cm²) e R a resistência (Ohms), o que resulta na condutividade, σ , expressa em Siemens/cm (S/cm).

A condutividade iônica da maioria dos eletrólitos sólidos inorgânicos e eletrólitos poliméricos seguem a equação de Arrhenius

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/(kT)} \quad (\text{A1-3})$$

sendo σ_0 o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, k uma constante e T a temperatura absoluta.

O valor de k depende da unidade escolhida para a energia de ativação, por exemplo: (i) se E_a for dada em Joules (J) então k corresponde à constante de Boltzmann, $k = k_B \sim 1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K; (ii) se E_a for dado em eletrons-Volt (eV) então $k = k_B/e$, $\sim 8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K, sendo e a carga do elétron; (iii) se E_a for dado em Joules/mol (J/mol) então k corresponde à constante universal dos gases ideais, $R = k = k_B N_A \sim 8,314$ J/(mol.K), sendo N_A a constante de Avogadro. Neste trabalho utilizamos para a energia de ativação tanto a unidade eV como também kJ/mol, assim, o fator de conversão entre ambas é: 1 kJ/mol corresponde a 0.010364 eV ou 1 eV corresponde a 96,489 kJ/mol.

Os valores de σ_0 e E_a podem ser facilmente calculados a partir do gráfico linear de $\log_e(\sigma) = \ln(\sigma)$, ou $\log_{10}(\sigma) = \log(\sigma)$, em função do recíproco de T , respectivamente:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_o - \frac{E_A}{kT} \quad \text{ou} \quad \log \sigma = \log \sigma_o - \frac{E_A}{2.303 kT} \quad (\text{A1-4})$$

sendo, $2.303 \sim 1/\log_{10}e$.

O erro esperado na determinação de E_a nas medidas de condutividade é da ordem de $\pm 10\%$ no pior dos casos.

Em certos casos a condutividade σ não é uma medida conveniente para comparar as condutâncias das substâncias. Uma solução eletrolítica mais concentrada pode ter uma condutividade maior em virtude do maior número de íons que contém. Nestes casos, é necessária uma medida que compare diferentes concentrações: a condutividade molar. Por sugestão do Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza, do Departamento de Química da UFSCar, utilizamos a condutividade molar para expressar os dados obtidos com os eletrólitos de gelatina e nanopartículas (capítulo 5).

A condutividade molar (σ_M) é definida como a condutividade de um eletrólito dividida pela concentração (c) molar do mesmo e, portanto, mede a eficiência com que um dado eletrólito conduz a eletricidade em solução. Sua unidade é $\text{S.cm}^2/\text{mol}$:

$$\sigma_M = \frac{\sigma}{c} \quad : \quad \text{S.cm}^2/\text{mol} \quad \text{A1-5}$$

sendo σ a condutividade medida em S/cm e c a concentração em mol/cm^3 .

Em soluções diluídas, a concentração de íons H^+ se aproxima dos valores de atividade, permitindo que a equação anterior seja adaptada a:

$$\sigma_M = \frac{\sigma}{10^{-pH}} \quad : \quad S/cm \quad A1-6$$

sendo -pH o logaritmo na base 10 da atividade dos íons.

Em termos dos logaritmos das condutividades:

$$\log \sigma_M = \log \sigma + pH \quad A1-7$$

APÊNDICE 2

Aquisição e análise dos dados de ressonância magnética nuclear

Neste apêndice introduziremos as técnicas da ressonância magnética nuclear, RMN, utilizadas neste trabalho. Essencialmente, os estudos realizados são baseados nas medidas da largura da linha de ressonância e do tempo de relaxação spin-rede, T_1 . O núcleo observado em todos os experimentos é o Hidrogênio, 1H .

A **linha de ressonância**^{2,3} é medida através de uma técnica simples, que consiste em aplicar-se um pulso de rádio-frequência (rf) não-seletivo (duração da ordem de 1 μs e potência da ordem de 1 kW) a fim de observar-se o sinal de decaimento livre da indução (ou, em inglês, *Free Induction Decay*, FID). Depois de adquirido, o sinal de FID é processado a fim de obter-se o seu correspondente espectro de Fourier, identificado aqui como a linha de ressonância² (ver figura A2-1).

Figura A2-1 – Um pulso de rf é aplicado para produzir um sinal de FID que posteriormente é transformado na linha (ou espectro) de ressonância. A meia largura da linha, a meia altura, está denotada por $\Delta\nu$.

A variação da largura de linha ($\Delta\nu$) em função da temperatura (T) pode fornecer informação a respeito do movimento iônico ou molecular, tal como o tempo de correlação (τ_c), ou a frequência de saltos ($\nu_c = 1/\tau_c$).

Figura A2-2 – Um exemplo típico mostrando o estreitamento da linha de NMR que ocorre com o aumento da temperatura. As retas A, B e C representam um ajuste linear dos dados em cada uma das respectivas regiões de interesse.

A figura A2-2 mostra um exemplo típico. Em geral, a maior largura da linha é observada em baixas temperaturas, onde os movimentos atômicos e moleculares (translação e rotação) estão congelados. Esta situação, na qual a forma das linhas é geralmente Gaussiana, é denominada na literatura em inglês por *rigid-lattice regime*, ou seja, regime de rede-rígida. Na medida em que a temperatura aumenta, os

movimentos vão sendo gradualmente liberados e inicia-se um processo de estreitamento da linha (conhecido em inglês por *motional narrowing*). Em temperaturas suficientemente altas, a forma das linhas é Lorentziana e a sua largura é a mais estreita possível, denominada de largura de linha residual.

Nos eletrólitos poliméricos tem sido observada uma correspondência entre a temperatura de transição vítrea, T_g , com a temperatura do início do estreitamento da largura de linha, a qual pode ser identificada como o ponto de cruzamento entre as retas A e B na figura A2-2 e denotada por T_g^{NMR} . Portanto, pode-se correlacionar T_g^{NMR} com a temperatura de transição vítrea, T_g .

Na região do estreitamento das linhas, a frequência de saltos (ν_c) pode ser calculada usando-se uma expressão modificada a partir do modelo desenvolvido por Bloembergen, Purcell e Pound, denominado simplesmente por modelo de BPP^{2,3,4}, isto é:

$$\nu_c(T) = \frac{1}{\tau_c(T)} = \frac{\Delta\nu(T) - \Delta\nu_R}{\frac{\pi}{2} \tan \left[\frac{(\Delta\nu(T) - \Delta\nu_R)^2}{(\Delta\nu_{RL} - \Delta\nu_R)^2} \right]} \quad \text{A2-1}$$

sendo $\Delta\nu_{RL}$ a largura de linha na rede rígida (em baixas temperaturas) e $\Delta\nu_R$ a largura de linha residual (em altas temperaturas).

O gráfico de $\log(\nu_c)$, ou $\ln(\nu_c)$, em função do recíproco de T , na região do estreitamento das linhas, pode mostrar uma reta, indicando que a dependência da frequência de saltos com a temperatura pode ser descrita por uma relação de Arrhenius, similar à Equação A1-3:

$$\nu_c = \nu_o e^{-E_a/kT} \quad (\text{A2-2})$$

sendo ν_o um pré-fator (denominado em inglês por *attempting frequency*), E_a a energia de ativação e k uma constante.

Embora, por abuso de linguagem seja utilizada a mesma notação, as energias de ativação determinadas a partir dos processos da condutividade e do estreitamento da linha podem diferir entre si, por representarem diferentes processos dinâmicos.

O **tempo de relaxação spin-rede** ^{2,3}, T_1 , representa o tempo característico associado às trocas de energia entre o sistema de spins nucleares e o restante da amostra; sendo este último denominado simplesmente de “rede”. A técnica utilizada para medir T_1 está mostrada na figura A2-3.

Figura A2-3 – Um primeiro pulso de rf é aplicado para inverter a magnetização nuclear e um segundo pulso para produzir um sinal de FID, que posteriormente é transformado na linha (ou espectro) de ressonância. A integral do espectro (área) é graficada em função do intervalo entre pulsos. A sequência é repetida após um tempo de espera da ordem de $5T_1$.

A primeira fase do experimento de medida de T_1 consiste em observar-se o sinal de FID, de forma similar ao experimento descrito anteriormente, com a diferença que aqui é aplicado anteriormente um pulso de ângulo igual a 180° (ou π), que prepara o sistema de spins nucleares numa situação em que o vetor magnetização tem o sentido oposto ao de equilíbrio termodinâmico.

A magnetização invertida não representa uma situação de equilíbrio termodinâmico, portanto, ela tende a relaxar dissipando energia para a rede. Durante o processo de relaxação, após um tempo de relaxamento τ , o pulso de 90° (ou $\pi/2$) é aplicado para produzir o sinal de FID. Devido ao processo de relaxação, a amplitude do FID (ou, mais especificamente, a área do espectro) cresce com o aumento do tempo entre pulsos, τ , geralmente de uma forma exponencial:

$$A(\tau) = A_o (1 - \alpha e^{-\tau/T_1}) \quad (\text{A2-3})$$

sendo $\alpha \leq 2$ um parâmetro que mede o grau de inversão da magnetização. Um gráfico mono-logarítmico de $A_o - A(\tau)$ em função de τ permite o cálculo de T_1 .

A relaxação dipolar, descrita pelo tempo característico T_1 ocorre devido às flutuações dos campos magnéticos locais que modulam as interações dipolares que atuam entre os spins nucleares.

No modelo BPP ⁴, assume-se que os movimentos são aleatórios, isotrópicos e caracterizados por um tempo de correlação, τ_c , cuja função de correlação $G(t/\tau_c)$ decai exponencialmente com o tempo. Consequentemente, a função densidade espectral, $J(\omega)$, é uma função Lorentziana dada por:

$$J(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} \quad (\text{A2.4})$$

Ainda sob este modelo, pode-se calcular a taxa de relaxação, que resulta em

[23].

$$\frac{1}{T_1} = C_D \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_o^2 \tau_c^2} \right] \quad (\text{A2.5})$$

sendo C_D um parâmetro associado à amplitude do acoplamento dipolar entre os spins e ω_o a frequência de Larmor, dada por $\omega_o = \gamma H_o$, com γ sendo o fator giromagnético do núcleo e H_o a intensidade do campo estático aplicado.

De forma similar que em A2-2, o tempo de correlação τ_c é dado pela relação de Arrhenius.

$$\tau_c = \tau_o e^{E_a / (kT)} \quad (\text{A2.6})$$

Substituindo-se esta relação na equação A2-5 encontra-se a dependência da taxa de relaxação, $1/T_1$, em função da temperatura. É fácil notar que o gráfico logarítmico de $1/T_1$ em função de $1/T$ apresenta um máximo que ocorre quando $\omega_o \tau_c \sim 0,62$ e que, além disso, a curva é simétrica com relação a este máximo.

Desta forma, através do ajuste dos dados experimentais de $1/T_1$ em função de $1/T$ é possível determinar-se o tempo de correlação para cada valor de T e também a energia de ativação, E_a , associada ao processo de relaxação nuclear.

O erro esperado na determinação de E_a nas medidas de RMN é da ordem de $\pm 10\%$ no pior dos casos.

Novamente, lembramos que não é necessário haver coincidência entre os valores de energias de ativação determinadas a partir dos processos da condutividade, do estreitamento da linha e da relaxação, pois eles podem representar diferentes processos dinâmicos.

APÊNDICE 3

Aquisição e análise dos dados de ressonância paramagnética eletrônica

Neste apêndice focalizaremos o estudo do íon Cu^{2+} através das técnicas da Ressonância Paramagnética Eletrônica, RPE. Duas técnicas foram utilizadas e serão descritas aqui: a ressonância de onda contínua e a ressonância pulsada.

No caso particular da RPE do íon Cu^{2+} ($S = 1/2$), as interações magnéticas são descritas por (i) a interação do momento magnético associado ao spin dos elétrons desemparelhados com o campo externo, H , denominada de “interação Zeeman” e (ii) a interação que descreve o acoplamento dos elétrons desemparelhados com os núcleos vizinhos, denominada “interação hiperfina”.

De acordo com a teoria associada, a interação Zeeman é expressa matematicamente através de um tensor, denominado **tensor g** , que é representado simplesmente por uma matriz 3×3 (isto é, nove componentes). Entretanto, a teoria também mostra que apenas três números são necessários para uma completa descrição do tensor g . Estes três números são chamados de “**componentes principais do tensor g** ” e representados pelos símbolos g_x , g_y e g_z .

Se a simetria em torno do centro paramagnético for cúbica (ou isotrópica) então $g_x = g_y = g_z = g$ e se for ortorrômbica $g_x \neq g_y \neq g_z$. No caso de simetria axial (que é o caso presente), apenas dois números definem o tensor, isto é, $g_{\perp}$ e $g_{\parallel}$, tais que, $g_x = g_y = g_{\perp}$ e $g_z = g_{\parallel}$.

Similarmente, a interação hiperfina também é descrita pelo chamado tensor A que, no caso de simetria axial, passa a ser especificado por apenas dois números, $A_{\perp}$ e $A_{\parallel}$.

No caso do íon Cu^{2+} a interação hiperfina pode ocorrer com o núcleo do próprio íon, Cu^{63} ou Cu^{65} ($I = 3/2$), ou com núcleos vizinhos, como por exemplo, ^1H ($I = 1/2$) e ^{14}N ($I = 1$). Na verdade, os núcleos de Hidrogênio e Nitrogênio localizam-se distantes do elétron desemparelhado do cobre e, portanto, não são observáveis através da ressonância de onda contínua. Por outro lado, eles podem ser observados através da técnica da ressonância pulsada que será descrita adiante.

Uma vez designados os parâmetros g e A , assim como outros parâmetros adicionais (tais como a forma e largura das linhas, frequência da microonda, etc), o espectro de ressonância de **onda contínua** pode ser calculado utilizando-se o programa computacional (gratuito) denominado EasySpin ⁵.

Este espectro representa a absorção de microondas em função do campo externo, H , sendo geralmente calculado em duas situações distintas. Uma maneira de calcular assume que a amostra é cristalina, isto é, todos os íons estão igualmente orientados com relação ao campo magnético externo. Uma segunda forma de cálculo assume que a amostra é policristalina.

Nenhuma destas duas situações representa com rigor o nosso sistema em estudo que, de fato, é essencialmente amorfo. Entretanto, sabe-se que o espectro de RPE calculado para um íon embebido em uma matriz amorfa é bastante similar ao do mesmo íon em uma matriz policristalina. Portanto, o espectro baseado na simulação de uma estrutura policristalina representa uma boa aproximação ao nosso caso.

A figura A3-1 mostra um espectro típico do íon Cu^{2+} em simetria axial, simulado para um conjunto arbitrário de parâmetros. Embora a forma do espectro seja aparentemente complicada, ela pode fornecer informações suficientes para calcularem-se as componentes $g_{\perp}$ e $g_{\parallel}$ do tensor g e também as componentes $A_{\perp}$ e

$A_{//}$ da interação hiperfina. Isto está exemplificado na figura, onde se nota que o pico mais intenso fornece o valor de $g_{\perp}$; o centro de gravidade dos picos menos intensos o valor de $g_{//}$, enquanto que a separação entre os picos menos intensos fornece o valor de $A_{//}$. O valor de $A_{\perp}$ não pode ser calculado de maneira simples e somente pode ser obtido a partir do ajuste teórico do espectro experimental.

Figura A3-1: Espectro de absorção de RPE (a) e sua derivada (b), típico para um íon $S = 1/2$ e $I = 3/2$ em simetria axial. O espectro medido experimentalmente corresponde à derivada do espectro de absorção, como aquele mostrado em (b). Parâmetros relevantes das interações magnéticas estão assinalados.

A fim de se observar certas características específicas de uma substância paramagnética, particularmente a interação hiperfina do elétron com íons distantes e da dinâmica dos processos de relaxação, utiliza-se a RPE de onda pulsada, ou simplesmente RPE-pulsada. Esta técnica, relativamente recente, emprega pulsos de microondas de curta duração (nano-segundos) e de alta potência (da ordem de 1 kW).

No caso da interação hiperfina com íons distantes (por exemplo, o ^1H e ^{14}N estudados neste trabalho) a técnica apropriada é denominada em inglês *Electron Spin-Echo Envelope Modulation*, ESEEM, na qual o decaimento do sinal de eco estimulado, em um campo magnético fixo, é medido em função da separação entre

os pulsos. ESEEM é uma técnica muito útil para investigar as interações entre o centro paramagnético e spins nucleares vizinhos porque o decaimento da amplitude do eco é modulado nas frequências que correspondem às frequências Larmor das espécies nucleares. Assim, a transformada de Fourier do decaimento fornece um espectro que contém picos nas frequências nucleares, possibilitando a identificação e quantização das espécies nucleares envolvidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**: Emphasizing Solid Materials and Systems. New York Wiley, 1987. p.27-79.
- 2 – A.ABRAGAM, ***The Principles of Nuclear Magnetism***, Oxford University Press, Oxford (1961).
- 3 - C.E. TAMBELLI, Dissertação de Mestrado - ***Estudo por ressonância magnética nuclear do condutor protônico $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot H_2O$*** . São Carlos 1998, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 4 - N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, AND R.V. POUND; ***Physics Review***, **73**, p 679 (1948).
- 5 - S. STOLL, A. SCHWEIGER, “EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR”, ***J. Magn. Reson.*** 178(1), 42-55 (2006)

LISTA DE PUBLICAÇÕES ENVOLVIDAS NESTE TRABALHO

1 - Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrated Bentonite

Autores: Donoso, J. P., Tambelli, C. E., Magon, C. J., Mattos, R. I., Silva, I. D. A., de Souza, J. E., Moreno, M., Benavente, E., Gonzalez, G.

MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS, v. 521, p. 93-103, 2010

2- Magnetic resonance and conductivity study of gelatin-based proton conductor polymer electrolytes

Autores: Mattos, R. I., Pawlicka, A., Lima, J. F., Tambelli, C. E., Magon, C. J., Donoso, J. P.

ELECTROCHIMICA ACTA, v. 55, Issue: 4, p. 1396-1400, 2010

3 - NMR and conductivity study of gelatin-based polymer electrolytes

Autores Mattos, R. I., Pawlicka, A., Tambelli, C. E., Donos, J. P.

MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS, v. 483, p. 120-129, 2008

4 - NMR study of starch based polymer gel electrolytes: Humidity effects

Autores: Mattos, R. I., Tambelli, C. E., Donoso, J. P., Pawlicka, A.

ELECTROCHIMICA ACTA, v. 53, Issue: 4, p. 1461-1465, 2007

5 - NMR and conductivity study of starch based polymer gel electrolytes

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

MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS, v. 447, p. 373-382, 2006

ARTIGOS SUBMETIDOS

Electrochimica Acta

Magnetic Resonance and Conductivity Study of a Gelatin-based Polymer Gel Electrolyte, A. Pawlicka, R. I. Mattos, J.F. Lima, C. E. Tambelli, C.J. Magon, J. P. Donoso

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- 10th ISPE – International Symposium on Polymer Electrolytes – realizado em Foz-do-Iguaçu – PR de 15 a 19 de outubro de 2006.
- IX SICEM – Simpósio em Ciências e Engenharia de Materiais – realizado em São Carlos no dia 29 de novembro de 2006.
- XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada – realizado em São Lourenço – MG no período de 9 a 11 de maio de 2007.

- IX International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials – realizado em Cracovia, Polônia no período de 8 a 12 de Julho de 2007.
- VI encontro da SBPMat – Simpósio Brasileiro de Pesquisa em Materiais – realizado em Natal – RN no período de 28 de outubro a 01 de novembro de 2007.
- X SICEM – Simpósio de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais – realizado em São Carlos nos dias 12 e 13 de novembro de 2007.
- XI SICEM – Simpósio de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais – realizado em São Carlos nos dias 11 e 12 setembro de 2008.
- 11th ISPE – International Symposium on Polymer Electrolytes – realizado em Ofir (Portugal) – de 31 de agosto a 5 de setembro de 2008.
- XII SICEM – Simpósio de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais – realizado em São Carlos em 29 de outubro de 2009.
- X International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials – realizado em Santiago, Chile no período de 28 de setembro a 2 de outubro de 2009.
- 12th ISPE – International Symposium on Polymer Electrolytes – realizado em Pádua- Itália – de 29 de agosto a 03 de setembro de 2010.
- XIII SICEM – Simpósio de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais – realizado em São Carlos em setembro de 2010.
- XX SLAFES – Latin American Symposium on Solid State Physics – realizado em Maragogi, Al – Brasil, no período de 27 a 31 de março de 2001.
- XI International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials – realizado em Pretória, África do Sul no período de 22 a 27 de maio 2011.