

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Química de São Carlos

Eletrólitos Sólidos Poliméricos a Base de Quitosana

Marins Danczuk

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título Mestre em Ciências na área de Físico-Química.

Orientadora: Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule

São Carlos – 2007

“A verdade, e isso é inevitável, que tudo, o que nos falamos na ciência i.e. todas as conclusões que tiramos são incertas, porque são apenas conclusões. Elas são as hipóteses sobre o que vai acontecer e nos não podemos saber o que vai acontecer, porque não fizemos todas as possíveis experiências.”

Richard. P. Feynman em livro “The meaning of it all”

Dedicatória

Dedico esta dissertação a minha família: André Danczuk e Terezinha Danczuk, minha esposa Elediele Cheffer, e minhas irmãs Mariza Danczuk e Marilene Danczuk, que estiveram ao meu lado e me apoiaram sempre.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus que me deu forças, e me propiciou alcançar a vitória de mais uma etapa da minha vida.

Agradeço em especial à professora **Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule**, que com seu conhecimento, dedicação e paciência, que me orientou durante o desenvolvimento da realização dessa pesquisa.

Aos colegas: do grupo: César, Diogo, Rodrigo, Aline, Ellen, pelo auxílio e incentivo que me deram ao longo da pesquisa, trabalhos desenvolvidos, e principalmente pela amizade.

Aos amigos: Glauco, Helton, Sindei, pelo companheirismo nos estudos e na vida.

A minha esposa Elediele que esteve do meu lado sempre, apoiando em todos os momentos.

A CAPES E CNPQ pelo apoio financeiro, que viabilizou a dissertação.

Ao técnico Luis Carlos, e a todos que não foram aqui mencionados, mas que de alguma forma contribuíram para concretização dessa pesquisa.

A minha querida família, em especial, aos meus pais, que me deram educação para alcançar meus objetivos.

Meus agradecimentos a todos

ÍNDICE

<i>ÍNDICE DE FIGURAS</i>	<i>iii</i>
<i>ÍNDICE DE TABELAS</i>	<i>vi</i>
<i>LISTA DE ABREVIACÕES</i>	<i>vii</i>
<i>LISTA DE ABREVIACÕES</i>	<i>vii</i>
<i>RESUMO</i>	<i>viii</i>
<i>ABSTRACT</i>	<i>ix</i>
<i>1 - INTRODUÇÃO</i>	<i>1</i>
1.1 - Novos materiais	1
1.1.1 - Histórico da quitina e da Quitosana	2
1.1.2 - Quitina e Quitosana	4
1.1.3 - Aspectos físicos, químicos e biológicos da quitina e Quitosana.....	6
1.1.4 - Grau de Desacetilação	9
1.2 - Gelatinização e conformação nos biopolímeros	12
1.3 - Plastificantes	13
1.3.1 - Teoria da plastificação	14
1.4 - Constante dielétrica do plastificante	16
1.5 - Eletrólitos Sólidos Poliméricos	17
1.5.1 - Estrutura e Propriedades de Eletrólitos Poliméricos	18
1.6 - Referências	23
<i>2 - PARTE EXPERIMENTAL</i>	<i>28</i>
2.1 - Materiais utilizados	28
2.1.1 - Obtenção de eletrólitos à base de Quitosana plastificada	28
2.2 - Caracterização dos filmes obtidos	33
2.2.1 - Difração de Raios-X	33
2.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
2.2.3 - Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)	37
2.2.4 - Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV)	38
2.2.5 - Análises Térmicas (DSC)	39
2.2.6 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	43
2.3 - Referências	53

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
3.1 – Medidas de Condutividade Iônica dos ESPs à Base de Quitosana	56
3.2 - ESPs contendo diferentes plastificantes; Escolha do plastificante	60
3.3 - ESPs a base de Quitosana plastificada com Glicerol com diferentes concentrações de ácido clorídrico (HCl).	70
3.4 - ESPs a base de Quitosana plastificada com Glicerol e com diferentes quantidades de LiCF_3SO_3	75
3.5 – Caracterização espectroscópica dos ESPs	79
3.5.1 – Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)	79
3.5.2 – Transparência dos ESPs - Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV - Vis). ..	81
3.6 – Caracterização estrutural dos ESPs por difração de raios-X	85
3.6.1 – Variação de plastificante, do LiCF_3SO_3 e do HCl.....	85
3.7 - Análises térmicas dos ESPs a base de Quitosana: calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	91
3.8 - Caracterização da matriz polimérica Quitosana: grau de desacetilação. ..	101
3.9 - Análises microscópicas (MEV), dos ESPs a base de Quitosana.....	104
3.10 – Referências	108
4 - CONCLUSÃO	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.1 - Fórmula estrutural da celulose, quitina e Quitosana.	7
Figura 1.1.2 - Esquema da obtenção da quitina e Quitosana.....	10
Figura 1.1.3 - Reação de neutralização da Quitosana.	11
Figura 1.5.1 – (a) modos de solvatação dos cátions (Li^+) pelos átomos de oxigênio de uma cadeia polimérica; (b) solvatação de heteroátomos da cadeia polimérica por um solvente polar.	20
Figura 1.5.2 - Representação da interação entre uma cadeia polimérica tipo POE e o cátion (a); formação de par iônico em sistemas eletrólitos sólidos poliméricos (b).	21
Figura 2.1.1 - Estrutura química da molécula de glicerol e Etileno Glicol.....	29
Figura 2.1.2 - Preparação do eletrólito a partir da Quitosana plastificada.....	30
Figura 2.2.1 - Difração de raios-X por um cristal ⁽¹⁴⁾	33
Figura 2.5.1 - Esquema de absorção de energia da região no UV-Vis de um átomo isolado. ⁽²⁷⁾	38
Figura 2.6.1 - Curva simbólica de DSC ⁽¹⁶⁾	41
Figura 2.7.1 – (a) vetor em termos de coordenadas (X,Y). (b) Vetor em termos do ângulo θ e magnitude I. (c) Vetor em termos das coordenadas: real (I') e imaginária (I'').	45
Figura 2.7.2 – Diagrama de Nyquist para o circuito representado.	49
Figura 2.7.3 – Célula de medida utilizada nos experimentos de determinação de condutividade dos ESPs: (1) contato do eletrodo superior (haste de inox); (2) tampa de Teflon [®] com rosca; (3) torneira para conectar a bomba de vácuo; (4) junta em vidro; (5) fio de cobre para estabelecer o contato com o metal; (6) eletrodo inferior e superior; (7) guia do porta amostra (Teflon) e (8) metal que estabelece o contato com o eletrodo inferior (Kovar).	52
Figura 3.1.1 - Ajuste da curva do plano complexo de Nyquist para o ESP à base de Quitosana com 26 % de glicerol e $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$	58
Figura 3.1.2 – Ajuste da curva do plano complexo de Nyquist para o ESP a base de Quitosana com 59 % de glicerol e $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl a temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$	59
Figura 3.2.1 - Medidas do log da condutividade em função da concentração de Sorbitol, Etileno Glicol e Glicerol para os filmes com $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl e 0,55 g de Quitosana.....	61
Figura 3.2.2 - log da condutividade em função do inverso da temperatura, para amostras de Quitosana plastificadas com Glicerol nas concentrações de 0,0 a 64 % e concentração de HCl de $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$	65
Figura 3.2.3 - log da condutividade em função do inverso da temperatura, para amostras de Quitosana plastificadas com EG nas concentrações de 26 a 68 % e concentração de HCl de $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$	65
Figura 3.2.4 - log da condutividade em função do inverso da temperatura, para amostras de Quitosana plastificada com Sorbitol nas de 0,0 a 71% e concentração de HCl de $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$	66

Figura 3.2.5 – Variação da energia de ativação, E_a , e do log condutividade σ , a temperatura ambiente em função da concentração de Sorbitol e concentração de HCl de $0,048 \text{ molL}^{-1}$	68
Figura 3.2.6 – Variação da energia de ativação, E_a , e do log condutividade σ , a temperatura ambiente em função da concentração de Glicerol e concentração de HCl de $0,048 \text{ molL}^{-1}$	68
Figura 3.2.7 – Variação da energia de ativação, E_a , e do log da condutividade (σ), a temperatura ambiente em função da concentração de Etileno Glicol e concentração de HCl de $0,048 \text{ molL}^{-1}$	69
Figura 3.3.1 – Variação do log da condutividade em função da concentração de HCl ($0,025$ a $0,114 \text{ molL}^{-1}$) dos ESPs a base de Quitosana plastificada com 59 % de Glicerol, a temperatura ambiente.	71
Figura 3.3.2 - log da condutividade em função do inverso da temperatura, para os ESPs a base de Quitosana com diferentes concentrações de HCl e 59 % de Glicerol.	72
Figura 3.3.3 – Variação da energia de ativação, E_a e do log da condutividade, a temperatura ambiente em função da concentração de ácido clorídrico (HCl) para as amostras de ESPs a base de QQuitosana plastificada com 59% de Glicerol.	74
Figura 3.4.1 - Medidas da condutividade em função da razão em % em massa do sal LiCF_3SO_3 para ESPs contendo 48% de Glicerol, $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl.	76
Figura 3.4.2 – Variação do log da condutividade em função da temperatura para filmes de Quitosana plastificada com 48 % de Glicerol, $0,048 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, com várias razões do sal LiCF_3SO_3	77
Figura 3.4.3 – Variação da energia de ativação, E_a , e do log condutividade σ , a temperatura ambiente plastificada com 48 % de Glicerol, $0,048 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, em função de várias razões do sal LiCF_3SO_3 ($0,0 - 33 \%$).....	79
Figura 3.5.1 - Espectro do infravermelho de Quitosana pura, e ESP a base de Quitosana solubilizado com HCl $0,048 \text{ M}$	81
Figura 3.5.2 - Espectro de UV-Vis para filmes de Quitosana plastificada com Glicerol variando sua % em massa.	82
Figura 3.5.3 - Espectro de UV-Vis para filmes de Quitosana plastificada com 59 % Glicerol e variando a quantidade de HCl ($0,032$ a $0,114 \text{ molL}^{-1}$).....	83
Figura 3.5.4 - Espectro de UV-Vis dos filmes de Quitosana plastificada com 48% de Glicerol, $0,048 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, com várias razões do sal LiCF_3SO_3	84
Figura 3.5.5 – Espectros de UV - Vis para filmes de Quitosana plastificado com % em massa variadas de Etileno Glicol e contendo $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl.	85
Figura 3.6.1 - Difratogramas de raios-X da Quitosana em pó, filme de Quitosana plastificada com 59% de Glicerol, e filme de Quitosana solubilizada com HCl $0,048 \text{ molL}^{-1}$	87
Figura 3.6.2 - Difratograma de raios-X de filme de Quitosana plastificada com 68% de Etileno Glicol e contendo HCl $0,048 \text{ molL}^{-1}$	88

Figura 3.6.3 - Difractogramas de raios-X com filme de Quitosana plastificada com 48 % de Glicerol, HCl $0,048 \text{ molL}^{-1}$, LiCF_3SO_3 (5, 13, e 33 %).	89
Figura 3.6.4 - Difractogramas de raios-X de filmes de Quitosana plastificada com 59% de Glicerol e diferentes concentrações de HCl ($0,032$, $0,048$, $0,114 \text{ molL}^{-1}$).	90
Figura 3.7.1 - Curva de DSC para o ESPs de Quitosana com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl com 0,0 % de plastificante.	92
Figura 3.7.2 - Curva de DSC de ESPs a base de Quitosana com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl e com 59% de Glicerol.	93
Figura 3.7.3 - Curva de DSC de ESPs a base de Quitosana com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl e com 68% de Glicerol.	94
Figura 3.7.4 - Curva de DSC de ESPs Quitosana com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl com 68 % de Etileno Glicol.	95
Figura 3.7.5 - Curva de DSC de ESPs Quitosana com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl com 59 % de Etileno Glicol.	95
Figura 3.7.6 - Curva de DSC de ESPs de Quitosana com 59% de Glicerol e $0,032 \text{ molL}^{-1}$ de HCl.	97
Figura 3.7.7 - Curva de DSC de ESPs de Quitosana com 59% de Glicerol e $0,065 \text{ molL}^{-1}$ de HCl.	97
Figura 3.7.8 - Curva de DSC de ESPs a base de Quitosana com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl com 33% de LiCF_3SO_3 , com 48% de Glicerol.	99
Figura 3.7.9 - Curva de DSC de ESPs Quitosana com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl com 13% de LiCF_3SO_3 , com 48% de Glicerol.	99
Figura 3.8.1, 3.8.2 e 3.8.3 - Representam as curvas de titulação potenciométrica da Quitosana comercial em NaOH com a concentração de $M_{\text{NaOH}} = 0,1074 \text{ mol.L}^{-1}$	102
Figura 3.9.1 – Micrografias (MEV) da superfície dos eletrólitos a base de Quitosana plastificada com diferentes teores de Glicerol e contendo concentração de HCl, $0,048 \text{ molL}^{-1}$, aumento de 1000x.	104
Figura 3.9.2 – Micrografias (MEV) da superfície dos eletrólitos a base de Quitosana plastificada com diferentes teores de Etileno Glicol e contendo concentração de de HCl, $0,048 \text{ molL}^{-1}$, aumento de 1000x .	105
Figura 3.9.3 – Micrografias (MEV) da superfície dos eletrólitos a base de Quitosana plastificada com 59% Glicerol e contendo concentração variada de HCl, aumento de 1000x.	105
Figura 3.9.4 – Micrografias (MEV) da superfície dos eletrólitos a base de Quitosana plastificada com 48% glicerol e contendo concentração variada de LiCF_3SO_3 e $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl, aumento de 1000x.	106

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1.2.1 - Tipos de conformação de biopolímeros.....</i>	<i>12</i>
<i>Tabela 1.4.1 - Valores de constante dielétrica (ϵ_r) de plastificantes comuns</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 2.7.1 - Elementos de Circuito para Impedância AC.....</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 3.7.1 - Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), e da condutividade para amostras de Quitosana plastificada com diferentes porcentagens de Glicerol com com $0,048 \text{ molL}^{-1}$</i>	<i>94</i>
<i>Tabela 3.7.2 - Valores da temperatura de transição vítrea (T_g) e da condutividade para amostras de Quitosana plastificada com diferentes porcentagens de Etileno Glicol e com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl.....</i>	<i>96</i>
<i>Tabela 3.7.3 - Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), e da condutividade para amostras de Quitosana plastificada com 59% Glicerol, variando a concentração de HCl.....</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 3.7.4 - Valores da temperatura de transição vítrea (T_g) e da condutividade para amostras de Quitosana plastificada com 48% Glicerol, $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl, variando a % de LiCF_3SO_3.....</i>	<i>100</i>
<i>Tabela 3.8.1 - Resultados da análise da proporção de grupos amino na amostra de Quitosana, por titulação potenciométrica. Com a medida de três experimentos.....</i>	<i>103</i>

LISTA DE ABREVIATÖES

ESPs = Eletrólitos Sólidos Poliméricos

Tg = Temperatura de transição vítrea

EG = Etileno Glicol

PEO = Poli (óxido de etileno)

DSC = Calorimetria de Diferencial de Varredura

TG = Termogravimetria

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

EIE = Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

UV-vis = Espectroscopia Ultravioleta Visível

Z = impedância

Z' = parte real da impedância

Z'' = parte imaginária da impedância

GD = Grau de Desacetilação da Quitosana

ac = corrente alternada

dc = corrente contínua

σ = condutividade

I = Corrente

V = Voltagem

R = Resistência

E_a = Energia de Ativação

ddp = Diferença de Potencial

FTIR= Espectroscopia de Infravermelho

HCl = Ácido Clorídrico

LiCF₃SO₃ = Trifluoro metano sulfonato de lítio

RESUMO

Polímeros naturais são muito interessantes para obtenção de eletrólitos sólidos (ESPs). A grande vantagem é devida as suas propriedades de biodegradação por causa de sua procedência como também baixo custo de obtenção e boas propriedades físico-químicas. Estes polímeros contem na suas estrutura heteroátomos e por esta razão podem complexar prótons ou íons de lítio levando a condução iônica. Dentre diversos polímeros naturais os ESPs a base de Quitosana mostram boas características opto-eletróquímicas e podem ser aplicados em dispositivos eletrocromicos.

Nesta dissertação estão apresentados os resultados de preparação e caracterização de novos eletrólitos sólidos poliméricos (ESPs) obtidos através da plastificação da Quitosana com Glicerol, Sorbitol e Etileno Glicol, onde o próprio solvente, Ácido Clorídrico (HCl), é o doador de prótons responsáveis pela condução iônica dos ESPs. Além disso foram estudadas também as amostras contendo LiCF_3SO_3 .

A caracterização dos materiais na forma de filmes foi realizada utilizando-se as técnicas básicas de caracterização de materiais tais como: análises térmicas (DSC), análises estruturais (raios-X), medidas óticas (UV-Vis), visualização da superfície das amostras através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia (FTIR), Titulação Potenciométrica e como a mais importante: medidas de condutividade iônica por espectroscopia de impedância complexa (EIE).

Os filmes de ESPs contendo Glicerol apresentaram-se flexíveis, transparentes (acima de 80% de transmitância na região do visível de espectro eletromagnético) e visualmente com boa aderência ao vidro e ao aço inox. A plastificação com diferentes quantidades de Glicerol, mas mantendo a mesma concentração de HCl, revelou que a amostra contendo 59% de Glicerol apresentou os melhores valores de condutividade iônica. Para esta quantidade de plastificante foi feito o estudo da influência de concentração do Ácido Clorídrico (HCl) nos valores de condutividade iônica. Este ensaio demonstrou que a amostra com $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$ apresentou maior valor de condutividade, sendo $9,54 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Ainda com adição de 48% do Glicerol e a inserção de 13% em massa do LiCF_3SO_3 foi obtida a condutividade de $2,19 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$.

Os filmes plastificados com Etileno Glicol apresentaram melhor valor de condutividade iônica de $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente, para amostra contendo 68% de plastificante e concentração de $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl. Também são transparentes, flexíveis e aderentes.

Os filmes de Quitosana plastificada com Sorbitol não apresentaram boas condutividades, i.e. de ordem de 10^{-6} Scm^{-1} a temperatura ambiente para amostra contendo 59% de Sorbitol e $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$, contudo são transparentes, mas não são aderentes ao vidro e ainda são quebradiços.

Os resultados demonstraram que os novos ESPs obtidos a base de filmes de Quitosana plastificada com EG e Glicerol são ótimos candidatos a serem utilizados em dispositivos eletrocromicos.

ABSTRACT

Natural polymers are very interesting matrix to obtain solid polymeric electrolytes (SPE). The principal advantage comes from its particularly interesting biodegradation properties due to the natural precedence and also very low cost and good physical and chemical properties. These polymers contain heteroatoms in its structure and for this reason can complex protons or lithium ions leading to the ionic conduction. Among different natural polymers, chitosan-based SPEs show good opto-electrochemical characteristics and can be applied in electrochemical devices. This work presents the results of chitosan-based electrolytes, which were characterized by impedance spectroscopy (EIE), thermal analysis (DSC) and scanning microscopy (SEM). The SPEs samples were obtained from chitosan plasticized with glycerol, ethylene glycol and sorbitol and containing HCl and lithium salt LiClO_4 . Different compositions of SPEs i.e. salt and plasticizer quantities were investigated, where it was observed that the ionic conductivity results obtained for these SPEs varied from 10^{-6} S/cm to 10^{-4} S/cm at room temperature depending on the sample and increased following Arrhenius ionic conductivity models. The best results of ionic conductivity values of $9,54 \cdot 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ were obtained for SPEs of chitosan plasticized with 48% of glycerol and containing $0,048 \text{ molL}^{-1}$ of HCl. The samples containing 68% of ethylene glycol showed ionic conductivity of $2,4 \cdot 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ at room temperature and the samples with 59% of sorbitol showed the ionic conductivity values of 10^{-6} Scm^{-1} . Thermal analysis using calorimetry (DSC) was performed in order to observe the change in glass transition temperature caused by the changes performed on the samples. Good conductivity results combined with transparency and good adhesion to the electrodes have shown that chitosan-based SPEs are very promising materials to be used as solid electrolytes in electrochromic devices.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 -*Novos materiais*

O desenvolvimento da população mundial está crescendo muito, desta forma cada vez mais vai haver a necessidade de produção energética. Pois no futuro os principais meios de produção de energia a base de fosséis e usinas hidrelétricas, não vão suportar a demanda mundial de energia. Então, há décadas vem se pesquisando e desenvolvendo novos materiais, que venham contribuir para novas formas de geração de energia¹.

A indústria em conjunto com a pesquisa acadêmica vem desenvolvendo e aprimorando novas fontes inesgotáveis de energia alternativa, como a energia solar e a eólica requerendo sistemas de alto poder de estocagem para validar sua aplicação.

Deste modo procura-se utilizar materiais de baixo custo, naturais e biodegradáveis, visando principalmente aliviar os impactos ambientais. Grandes progressos foram alcançados no desenvolvimento de produtos biodegradáveis usando polímeros naturais, dentre os quais destacam-se a celulose, o amido, a quitina e a Quitosana^{1,2}. Entre esses exemplos, estudos têm demonstrado que a Quitosana é um material promissor, sendo encontrado facilmente na natureza através da quitina, como subproduto da indústria pesqueira.

Devido à sua natureza policatiônica, quando a Quitosana entra em contato com soluções ácidas é possível a sua moldabilidade nas mais diversas formas como membranas, esferas, geis, microesferas, etc.

Uma outra característica importante da Quitosana está na possibilidade de modificações estruturais de modo a obter diversas formas de interação química, por

ter presente em sua estrutura polimérica grupos amino e grupos hidroxila primário e secundário, facilitando a interação com outros materiais hidrofílicos³.

1.1.1 - Histórico da quitina e da Quitosana

A quitina foi isolada pela primeira vez em 1811 por Braconnot, por trabalhar com fungos. Em seu trabalho o autor concluiu que esta nova substância era completamente distinta da substância encontrada na madeira⁴.

Odir em 1823 isolou uma substância insolúvel contida na armadura ou na carapaça dos insetos, a qual passou a chamá-la de quitina que em grego quer dizer túnica, envelope ou cobertura. Contudo ele não detectou a presença de nitrogênio na quitina e se enganou ao afirmar que se tratava da mesma substância anteriormente encontrada nas plantas. Entretanto foi o primeiro a relatar que há semelhança entre substâncias suportes presentes na armadura dos insetos e nos tecidos dos vegetais. Existem dúvidas se ele tinha conhecimento da substância encontrada nos fungos por Braconnot, pois neste e outros trabalhos posteriores não se refere ao nome deste último. Posteriormente, Odier também observou a presença de quitina na carapaça de caranguejo e sugeriu que ela seria um material básico na formação do exoesqueleto dos insetos e possivelmente dos aracnídeos. Entretanto, só mais tarde, em 1843, Payer detecta nitrogênio presente na quitina^{7,8}.

Os pesquisadores da época Odir e Chilrem conseguiram isolar a quitina com múltiplos tratamentos com solução de hidróxido de potássio concentrado. Isto deve ter sido um problema, porque obtiveram Quitosana ao invés de quitina. Entretanto, a Quitosana foi descrita pela primeira vez em 1859 por Rouget. Este nome foi proposto

em 1894 por Hopper-Seyler pelo fato de que esta substância continha quantidade de nitrogênio igual à quitina original ^{7,8}.

Devido à grande similaridade entre a celulose, quitina e Quitosana uma enorme confusão estabeleceu-se entre elas que se manteve até o início do século XX, quando as pesquisas demonstraram definitivamente que tratavam de substâncias diferentes. A celulose na época por ser já bastante explorada principalmente nas indústrias de papel têxtil, passou a ser alvo de grande investimento científico e tecnológico. Por outro lado a quitina ficou restrita à pesquisa básica com pouco incentivo financeiro.

Apesar de a quitina ter sido descoberta há dois séculos, o estudo sobre ela e sua aplicação só veio intensificar-se por volta de 1970, quando começou se perceber seu grande potencial de aplicação também na forma desacetilada i.e. Quitosana⁶.

A Quitosana só foi produzida industrialmente pela primeira vez em 1971 no Japão. Em 1986, este mesmo país já possuía 15 indústrias produzindo quitina e Quitosana em escala comercial⁷. Atualmente estes polissacarídeos vêm tomando destaque considerável nas pesquisas e aplicações, sendo até mesmo considerados um dos materiais de maior potencial para o século XXI. Esta afirmação vem sendo tomada com base na grande versatilidade e aplicações encontradas para todos estes biopolímeros e muitos dos seus derivados⁸. O Japão e os EUA são os países que vem se destacando como sendo os maiores produtores, consumidores e pesquisadores destes polissacarídeos e derivados^{6,8}. O Brasil aparece em vigésimo quarto lugar neste *ranking* onde estão também a Itália e a China entre outros.

Atualmente o Japão elege a Quitosana como o material do século XXI, investindo grandes quantidades de recursos financeiros nos desenvolvimentos científicos e tecnológicos associados a este polissacarídeo⁸.

Acredita-se que no futuro bem próximo muitos materiais em uso vão perder seu lugar para estes biopolímeros. Isto fica bem claro quando a quitina e a Quitosana e seus derivados são testados na substituição de alguns materiais, é incrível que quase sempre mostram vantagens⁶.

1.1.2 - Quitina e Quitosana

A Quitina é um polissacarídeo natural que se destaca do ponto de vista químico por apresentar um grupo acetamido e a sua desacetilação conduz a um novo biopolímero denominado Quitosana. Ambos os biopolímeros assemelham-se quimicamente à celulose e possuem características físico-químicas bastante peculiares⁵.

Durante os últimos trinta anos, estes biopolímeros vêm despertando bastante interesse junto à comunidade científica mundial, devido principalmente ao grande potencial de aplicação apresentado por estes materiais em diversas áreas. Este fato é observado tanto para as formas naturais como para os derivados⁴. Entretanto, o reconhecimento científico, como já comentado anteriormente, não se deu imediatamente após a descoberta, mas só veio depois do reconhecimento das propriedades químicas e físicas.

A confirmação de presença de glucosamida na estrutura desses polissacarídeos, que possui como característica básica um grupo amino no carbono 2, os tornaram especiais do ponto de vista químico, físico e biológico⁵. Outros fatores, tais como, versatilidade de poder ser transformada em filmes, membranas, fibras, gel, pasta, microesferas, pó ou soluções tem a possibilidade às inúmeras aplicações comerciais, industriais, ambientais, biomédicas e na pesquisa acadêmica da

Quitosana⁷. Há alguns anos as principais aplicações da Quitosana eram na remoção de sedimentos da água, quelação de íons metálicos e indústria de alimentos⁶. Atualmente a Quitosana vem sendo muito utilizada na produção de cosméticos, medicamentos, desenvolvimento de biomateriais tanto na medicina como na odontologia, também na pesquisa acadêmica, vem crescendo a utilização da Quitosana como um eletrólito sólido polimérico^{4,5,9}.

O uso da Quitosana como biomaterial se baseia em suas inúmeras propriedades que são:

- a)-biocompatibilidade e atoxicidade;
- b)-biodegradação (hidrólise enzimática por Quitosanase e lisozima);
- c)-ser agente bacteriostático e antimicrobiano;
- d)-apresentar habilidade de acelerar a formação de osteoblasto, responsável pela formação do osso;
- e)-aceleração do processo de cicatrização de feridas;
- f)-formação de complexos com polieletrólitos tais como proteína;
- g)-possibilidade de sofrer modificações físicas e químicas, com a interação com outros materiais, formando filmes, géis ou membranas poliméricas condutoras elétricas^{4,5,9}.

Estas e muitas outras características dão suporte para que ambos os biopolímeros estejam sendo apontados como materiais, que demonstram potencial de uso e aplicação para o século XXI⁶.

1.1.3 - Aspectos físicos, químicos e biológicos da quitina e Quitosana

A Quitosana é um polímero natural 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 – glicopiranosose. A Quitosana tem em sua cadeia um grupo amino no carbono 2, então é constituída por unidades de 2- amino – 2 – desoxi –D – glucosamina ^{4,11}.

Os biopolímeros quitina e Quitosana também são semelhantes à celulose, com a única diferença no substituinte do carbono 2 do anel glicopiranosídico ,ou seja , a presença do grupo acetoamida (NHCOCH₃), no caso da quitina, do grupo amino (NH₂) da Quitosana e do grupo hidroxila (OH) da celulose. As três estruturas estão apresentadas na **Figura 1.1.1** abaixo, com a estrutura da Quitosana 100 % desacetilada. No entanto, o arranjo das cadeias, tipo de célula unitária e o grau de cristalinidade contribuem para diferenciar estes tipos de materiais ^{4,5,11}.

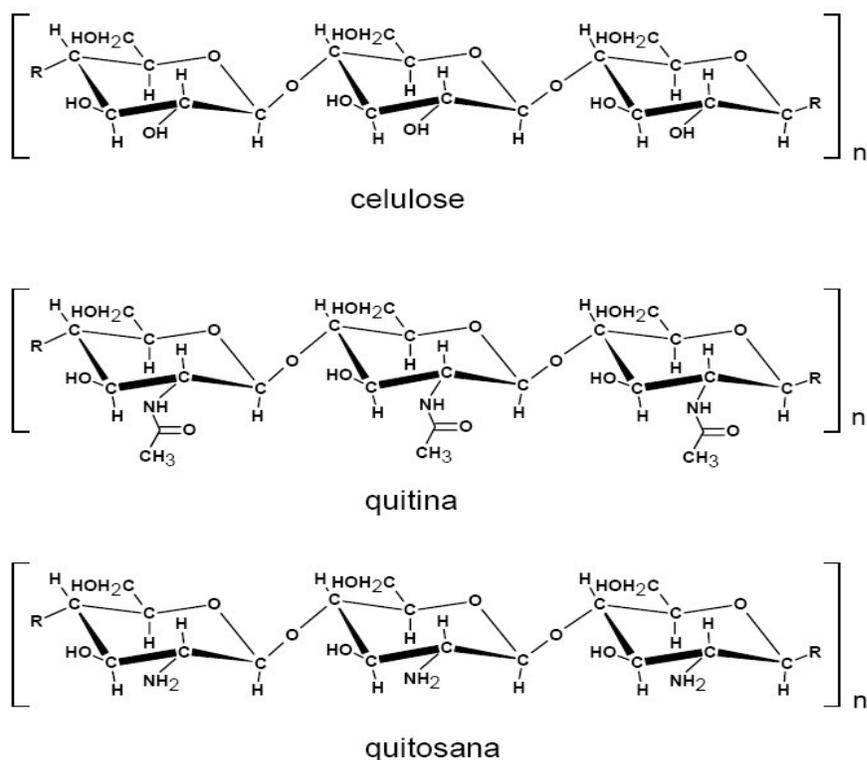


Figura 1.1.1 - Fórmula estrutural da celulose, Quitina e Quitosana.

Nestes biopolímeros é possível encontrar a quitina em três diferentes formas α , β , γ -quitina, as quais são diferenciadas pelas orientações de suas cadeias. A α -quitina possui cadeias antiparalelas e é a mais abundante na natureza, sendo encontrada nas carapaças de crustáceos e nas paredes celulares dos fungos¹². A β -quitina, que possui cadeias paralelas, é empregada na formação de estruturas com diferentes propriedades. É encontrada exclusivamente em organismos marinhos como lulas e algas microscópicas. A forma γ ainda não foi totalmente caracterizada, mas sugere-se um arranjo de duas cadeias paralela e antiparalela, e pode ser encontrada nos casulos dos insetos. A forma α apresenta interações intermoleculares de hidrogênio mais fortes, deste modo possui uma maior estabilidade das suas

cadeias em relação às outras duas formas β e γ . O mesmo caso ocorre com a Quitosana¹³.

A presença de novas ligações de hidrogênio não altera a ordenação das cadeias, porém quando o biopolímero é posto em presença de solução de ácido mineral, aumenta a desordem no sistema, perdendo suas propriedades^{14,15}.

Do ponto de vista estrutural, acredita-se que o tipo de estruturas poliméricas unitária que forma o retículo da Quitosana e a maneira da orientação das cadeias, além do grau de desacetilação, podem fazer com que estes materiais apresentem características hidrofílicas ou hidrofóbicas. Isso facilita para ocorrência de mudanças nas cadeias poliméricas da Quitosana, principalmente com agentes reticulantes e plastificantes, exemplo glutaraldeído e glicerol, modificando as interações inter cadeias da Quitosana, fazendo com que a afinidade de interação polímero-polímero deixe de existir, e conseqüentemente vai predominar a afinidade de interação molecular polímero-plastificante ou reticulante, isso vai afetar drasticamente a estrutura do polímero, mudando suas características físicas e químicas.

O estudo desses sistemas é importante para os setores industriais farmacêuticos, cosméticos e agricultura e na pesquisa acadêmica, com o devido controle do processo desses produtos^{16,17}.

Com relação ao campo biológico há dois destaques primordiais a se comentar. A absorção de enzimas que atualmente constitui em alvo de investidas acadêmicas. O outro aspecto se refere ao uso da Quitosana para o controle do LDL (*low density lipoprotein*), que apesar do atual ceticismo da comunidade científica no país, o medicamento genérico *Xenical*, que utiliza Quitosana como matéria prima principal, está sendo comercializada com a aprovação do ministério da saúde. E sua pesquisa já rendeu um total de cinco patentes⁶.

1.1.4 -Grau de Desacetilação

O grau de desacetilação, grau de metilação, grau de esterificação ou substituição, juntamente com a determinação da massa molecular, são parâmetros primordiais que afetam diretamente a viscosidade, solubilidade, comportamento de polieletrólito entre outros, pois através deles é possível diferenciar e, muitas vezes explicar as propriedades físico-químicas dos polímeros com estrutura química similar¹².

O parâmetro que diferencia Quitosana e quitina é logicamente o grau de acetilação ou de desacetilação (GD), que são complementares entre si, para o valor de 100% do grau determinado, ou seja, uma Quitosana que apresenta 70% de grau de desacetilação, implica dizer que esta tem 30% de grupos acetilados no substituinte do carbono de número 2 ou ainda 30% de grau de acetilação. O GD identifica a Quitosana como copolímero com a quitina conforme mostrado na **Figura 1.1.2**. O percentual de grupos amino deve ser superior à metade dos grupamentos acetamido presentes no carbono número 2 do copolímero^{4,12}.

A desacetilação da quitina é promovida por meio de reação alcalina com hidróxidos de sódio ou potássio a quente por um período superior a 1 hora, para obtenção de diferentes tipos de Quitosana, sendo que a temperatura, o tempo de exposição da quitina ao álcali e a concentração deste influencia no grau de desacetilação. O esquema representado na **Figura 1.1.2** indica as etapas envolvidas no processo de obtenção da quitina e da Quitosana^{10,11}.

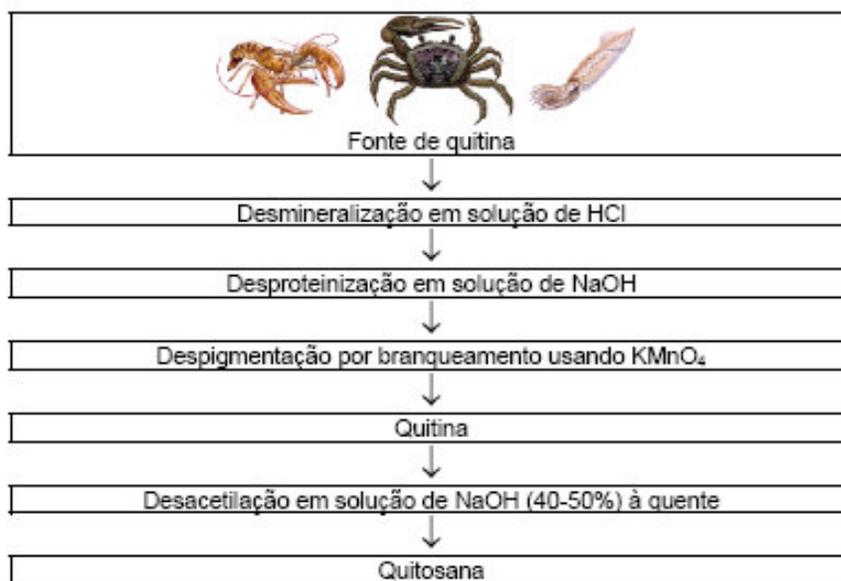


Figura 1.1.2 - Esquema da obtenção da Quitina e Quitosana.

O controle do grau de desacetilação (GD) é importante para se ter uniformidade no tipo de Quitosana obtida. Entretanto, há divergências dos pesquisadores quanto ao grau de desacetilação da quitina após seu isolamento e também quanto ao grau de desacetilação da Quitosana obtida. As técnicas de caracterização recomendada para este procedimento são as seguintes: ressonância magnética nuclear de carbono-13, espectroscopia NIR, titulação potenciométrica, titulação condutivimétrica, ressonância magnética nuclear de próton. No entanto, a espectroscopia na região do infravermelho é a mais aceita^{13,14}. Sendo determinado o grau de desacetilação ou acetilação pela técnica de infravermelho com o uso da equação 1.

$$GD = 97,67 - [26,486(A_{1655}/A_{3450})] \quad (1.1)$$

Sendo A_{1655} e A_{3450} os valores das absorvâncias principais originadas do espectro da Quitosana nas freqüências de 1655 e 3450 cm^{-1} . Enquanto que 97,67 é o

grau máximo de desacetilação obtido pelo método empírico proposto. O valor 26,486 é a constante obtida pela razão entre as principais absorbâncias e o grau máximo de desacetilação^{18,19}.

O grau de desacetilação é importante para o estudo iônico na adsorção de cátions metálicos, hidrofobicidade e estudo reológico, pois se o grau de desacetilação for elevado, a Quitosana transforma-se em um polieletrólito, devido ao aumento do caráter hidrofílico do grupo amino pendente no carbono 2 do anel glicopiranosídeo. À medida que aumenta a desacetilação, ocorre à solubilização deste biopolímero, isto impossibilita a adsorção de metais, pois o biopolímero, torna-se policatiônico¹⁷.

Por outro lado, quando estes biopolímeros estão em pH=3, ou seja, em meio ácido diluído, a Quitosana em forma de pó torna-se um gel, este fenômeno é mais intenso quando a Quitosana está em contato com uma solução de metais, já que a acidez de Lewis do cátion em água é bastante pronunciada, este fato acontece devido ao comportamento básico do grupo amino, que retira o próton do íon hidroxônio disperso na reação, conforme mostra a reação da Figura 1.1.3. Embora à definição de polieletrólito pressuponha na dissociação do mesmo em pH=6,5, a Quitosana é um polieletrólito “*sui generis*”, porque se torna solúvel apenas em pH< 3, ou quando o grau de desacetilação é maior que 85%, tornando a cadeia polimérica predominantemente hidrofílica e resulta em um pH=6,5^{4,6,10,17}.

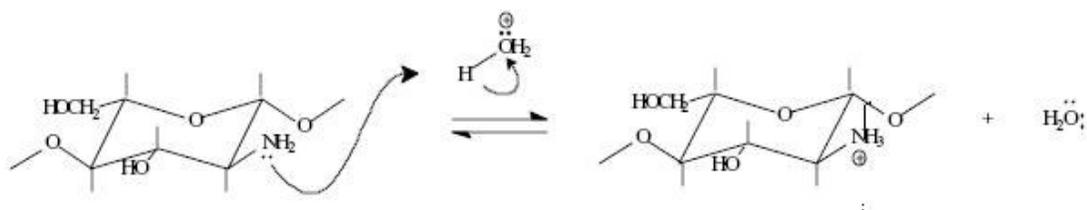


Figura 1.1.3 - Reação de neutralização da Quitosana.

1.2 - Gelatinização e conformação nos biopolímeros

As cadeias poliméricas de vários biopolímeros podem apresentar-se sob formas conformacionais: hélice, dupla hélice, dupla fita estendida, hiper novelo ou conformação aleatória ⁷¹, conforme listagem da Tabela 1.2.1 ²⁰.

Tabela 1.2.1-Tipos de conformação de biopolímeros

Biopolímero	Conformação
Agarose	Dupla hélice
Acido Hialurônico	Esperal aleatória
Glucanas	Tripla hélice
Pectina	Modelo caixa de ovo
Quitina e Quitosana	Dupla fita estendida

O biopolímero independente do tipo de conformação na forma de gel, membrana ou filmes formados apresentam estados de agregação que podem ser subdivididos em três classes: i) Géis químicos, denominados por causa da natureza covalente das ligações cruzadas, dão origem a rede tridimensional rígida do polímero; ii) Pseudo-géis, neste caso as cadeias poliméricas ligam-se através de interações específicas, ou por entrelaçamento ou ainda quando o gel, enquanto soluto, formam soluções concentradas e sofrem diluição²¹ ; iii) géis físicos, que devido suas características peculiares, podem ser situados em uma classe intermediária. Nesses géis, a rede tridimensional é formada por ligações cruzadas não-covalente e estabilizada por interações variadas. Estas interações, que flutuam com o

tempo e temperatura, são as eletrostáticas, interações de hidrogênio e dipolo-dipolo^{17,21}.

O pseudo-gel de Quitosana ou de quitina, para a confecção de esferas, filmes ou membranas, pode formar ligações cruzadas com alguns reticulantes ou plastificantes como o: glutaraldeído, formaldeído, Etileno Glicol, glicerol, epícloridrina e outros, modificando a morfologia e a estrutura da Quitosana.

1.3 – Plastificantes

O plastificante é uma molécula pequena, de baixa volatilidade, orgânico e de natureza química similar a do polímero usado na constituição de um filme ou membrana. Quando adicionado à solução filmogênica modifica a organização molecular da rede polimérica aumentando o volume livre da molécula^{22,23}. Essa ação do plastificante tem como objetivo causar alterações no biofilme como o aumento de flexibilidade, extensibilidade e distensibilidade seguido por diminuição na resistência mecânica, temperatura de transição vítrea e diminuição da cristalinidade do biofilme e barreira para gases e vapor de água, isso devido a propriedades higroscópicas do plastificante e sua ação na quebra de interações intermoleculares, polímero – polímero, aumentando assim as interações polímero - plastificante que diminuem a densidade das interações e conseqüentemente a coesão da molécula além do aumento do volume livre²²⁻²⁴.

Neste trabalho foi escolhido como plastificante o glicerol, o Etileno Glicol e a água, por já ser um plastificante natural, e como matriz polimérica a Quitosana. Foram obtidos filmes transparentes com boas propriedades mecânicas e de adesão²⁵. Isso porque são moléculas pequenas e com propriedades hidrofílicas (possui grupos

(OH)), interagindo facilmente com o biopolímero Quitosana, que possui na sua cadeia lateral, grupos (NH₂), (OH), deste modo, os plastificantes interagem, separando as cadeias poliméricas²⁵⁻²⁷.

1.3.1 - Teoria da plastificação

Uma possível forma de atuação dos plastificantes envolve a neutralização, ou redução, das forças intermoleculares do polímero pelas moléculas do plastificante. A miscibilidade com o polímero, a compatibilidade e sua permanência no sistema implicam em similaridade de forças intermoleculares de ambos os componentes, ou seja, devem ter propriedades químicas semelhantes, como a polaridade. Desta forma, os plastificantes adicionados aos polímeros atuam como solventes, provocam a separação entre as macromoléculas e, desse modo, levam à dissolução. O efeito final é a diminuição da energia necessária para os movimentos moleculares, o que caracteriza a flexibilidade.

Três teorias foram propostas para explicar o mecanismo de plastificação: a teoria da lubrificação, a teoria do gel e a teoria do volume livre^{28,29}.

Teoria da lubrificação

A teoria da lubrificação trata a resistência à deformação como resultado da fricção molecular. O plastificante atuaria como lubrificante interno, facilitaria o movimento de uma cadeia em relação à outra e tornaria 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.

A compatibilidade entre um plastificante e um polímero, como função da constituição química destes componentes, pode ser estimada por dois parâmetros:

⇒ Parâmetro de solubilidade (δ);

⇒ Constante dielétrica (ϵ).

A constante dielétrica é um fator importante nos plastificantes, mesmo com parâmetros de solubilidade e pesos moleculares semelhantes, podem ter propriedades diferentes, como tipo de interação molecular, quando adicionados a um mesmo polímero²⁸.

O plastificante pode atuar não somente como espaçador molecular; mas também, formar ligações, embora momentâneas, 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 vítrea²⁸⁻³⁰. 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.

1.4 - Constante dielétrica do plastificante

Plastificantes que têm alta constante dielétrica também podem ajudar a aumentar a dissociação dos pares iônicos dos sais adicionados aos polímeros ref. Também deve ajudar a separar cargas iônicas, mesmo não havendo a inserção de sal, no caso quando o eletrólito sólido polimérico exerce a função, somente como condutor de próton. Isto foi comprovado nos experimentos feitos no laboratório nosso?. Este assunto vai ser abordado adiante no capítulo dos resultados e discussões.

A baixa viscosidade e a alta constante dielétrica do plastificante, efetivamente baixa a barreira do potencial do transporte iônico e tende a dissociar pares iônicos em anions e cátions, resultando em condutividade mais alta^{31,32}.

A constante dielétrica indica a polaridade do plastificante, como sendo a medida da habilidade do mesmo em separar cargas opostas. Assim, as atrações e

repulsões eletrostáticas entre íons são menores em solventes com alta constante dielétrica.

Portanto plastificantes polares têm alta constante dielétrica e, assim, são muito bons no isolamento de cargas. A força entre duas partículas carregadas é reduzida, tornando os íons estáveis no meio, se entre elas houver um meio de alta constante dielétrica. Valores de ϵ_r de alguns plastificantes estão mostrados na Tabela 1.4.1.

Tabela 1.4.1 - Valores de constante dielétrica (ϵ_r) de plastificantes comuns

plastificante	ϵ_r
poliéteres	4-7
Etileno Glicol	38,66
Glicerol	47
Carbonato de propileno	64
Carbonato de etileno	95

1.5 – Eletrólitos Sólidos Poliméricos

Nos últimos anos, as pesquisas tem enfatizado o desenvolvimento de eletrólitos sólidos poliméricos (ESPs), ou seja, materiais que consistem em um sal dissolvido em uma matriz polimérica, ou também como condutor protônico, que representam uma alternativa promissora para a substituição de condutores iônicos sólidos como a cerâmica, β -alumina sódica, vidros, e cristais inorgânicos, mesmo com o transporte de carga e a condutividade iônica 100 ate 1000 vezes maior que nos

eletrólitos sólidos poliméricos^{30,33}, os quais são aplicados em dispositivos eletrocromáticos, sensores, baterias e células solares.

Este obstáculo é compensado por alguns fatores, por exemplo, os eletrólitos poliméricos podem formar filmes finos, com grande área superficial conferindo altos valores de densidade de carga aos dispositivos erf. Do ponto de vista eletroquímico, quando há uma mudança de volume durante os ciclos de carga e descarga, a célula eletroquímica contendo eletrólitos poliméricos continua estável, sem a degradação no eletrólito polimérico devido a tensões mecânicas. Outra vantagem seria que os eletrólitos poliméricos dispensam a necessidade incorporar um separador inerte poroso na célula³³.

1.5.1 - Estrutura e Propriedades de Eletrólitos Poliméricos

Os eletrólitos poliméricos consistem em uma matriz polimérica contendo heteroátomos, bons doadores de elétrons. Eles podem ser obtidos de várias maneiras, como eletrólitos sólidos e eletrólitos em forma de géis. Eles devem possibilitar a incorporação de um sal que seja solúvel na sua matriz polimérica, ou mesmo possibilitar a condução protônica. Esses eletrólitos poliméricos devem apresentar os valores de condutividade iônica pelo menos superior a 10^{-6} Scm^{-1} ³³.

Neste trabalho será dada ênfase ao eletrólito sólido polimérico com um sal dissolvido em sua matriz polimérica e ao eletrólito condutor de prótons³⁴. Para a obtenção de boas propriedades com um eletrólito polimérico desse tipo são necessárias no mínimo duas características: primeiramente, baixas barreiras de rotação das ligações no segmento da cadeia polimérica; segundo, uma distância

adequada entre os centros de coordenação, promovendo múltiplas ligações intrapolímero.

Para os eletrólitos sólidos poliméricos com sal dissolvido, os sais preferenciais são sais de lítio com ânions do tipo ClO_4^- , CF_3SO_3^- , entre outros, em virtude de maior solubilidade e condutividade iônica³⁵.

Quanto ao eletrólito sólido polimérico condutor de próton, ou polieletrólito é definido como um polímero com pares de elétrons livres distribuídos de forma regular ao longo da cadeia polimérica, que ao se adicionar um doador de próton como um ácido, ocorre a protonação da cadeia polimérica, formando um polímero doador de próton, exemplo, a Quitosana que possui grupos fracamente básicos como (-NH₂), tem seu grau de ionização análogo ao da amônia. Este biopolímero está sendo utilizado em células a combustível, baterias de lítio, dispositivos eletrocromáticos^{30,34}, a exemplo do Náfion, Aciplex, Flemion³⁶, que são muito utilizados.

Quanto às matrizes poliméricas, a Quitosana, o amido e a celulose que contém o heteroátomos em sua estrutura, como -C-C-O-, e C-C-N- para a Quitosana, e C-C-O- para o amido e celulose isso pode propiciar a dissociação do sal e a solvatação do cátion, como também a formação do polieletrólito. Assim, a condução iônica corresponde ao transporte de íons através do material.

A Figura 1.5.1 mostra esquematicamente as interações, doador/acceptor (solvatação) dos íons Li^+ pelos segmentos de cadeia polimérica que contém heteroátomos e a solvatação de grupos doadores de elétrons, nitrogênio, por solventes polares, deixando os segmentos de cadeia polimérica que contém átomos de oxigênio ou nitrogênio ionizados

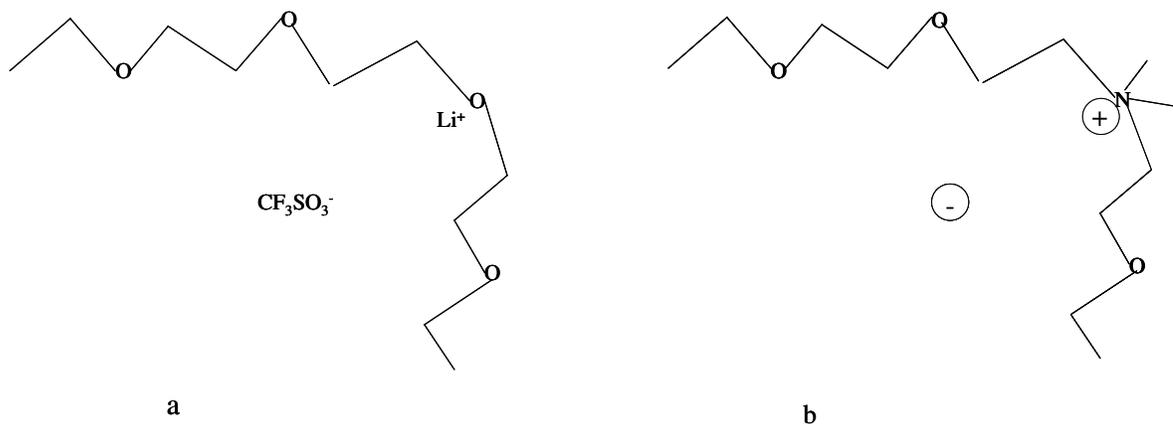


Figura 1.5.1 – (a) modos de solvatação dos cátions (Li^+) pelos átomos de oxigênio de uma cadeia polimérica; (b) solvatação de heteroátomos da cadeia polimérica por um solvente polar.

A natureza do sal e do polímero, bem como o grau de cristalinidade do polímero e a concentração do sal, podem mudar as propriedades dos eletrólitos sólidos de conduzir íons, geralmente em função da temperatura³⁷⁻³⁹. De uma maneira geral os melhores valores de condutividade são obtidos com sais que possuem energia de arranjo relativamente pequena devida a um ânion volumoso que seja a base conjugada de um ácido forte. Por outro lado o polímero deve ter baixa energia coesiva e uma alta flexibilidade, favorecidas por uma baixa T_g , pois como já foi mencionado, uma baixa T_g favorece o transporte iônico, uma vez que os movimentos de segmentos do polímero, levam a um rápido deslocamento iônico. A flexibilidade das cadeias poliméricas aumenta na fase amorfa do polímero onde é maior a presença de transportadores de carga, e conseqüentemente aumenta a mobilidade iônica.

Além do tipo do sal utilizado a condutividade iônica do sistema pode ser influenciada pela sua concentração que faz com que aumente o número de portadores de carga, melhorando a condutividade. No entanto o aumento da

concentração de sal na matriz polimérica, acima de um certo valor limite característico para cada sistema, ao invés de propiciar uma maior condutividade iônica, provoca a formação de interações do tipo íon-dipolo permanente entre o íon metálico do sal e os heteroátomos da cadeia polimérica. Isso leva ao enrijecimento da cadeia e conseqüente aumento do valor da transição vítrea (T_g)⁴⁰. Ainda um aumento excessivo na concentração do sal provoca, um grande aumento na concentração de íons que podem interagir entre si formando pares iônicos ou agregados. Assim, uma menor quantidade de espécies efetivamente portadoras de carga ficaria disponível para promover a condução, diminuindo a condutividade. A influência desses fatores está representada na Figura 1.5.2. Esta representação é para o poli oxido de etileno (POE), mas pode ser extrapolada para outros polímeros, como os polissacarídeos³³.

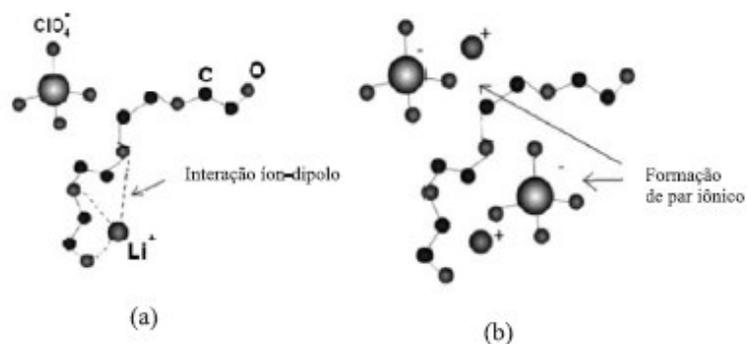


Figura 1.5.2 - Representação da interação entre uma cadeia polimérica tipo POE e o cátion (a); formação de par iônico em sistemas eletrólitos sólidos poliméricos (b).

A interpretação dos resultados da condutividade do eletrólito em função da temperatura é complexa, mas existem alguns modelos matemáticos que auxiliam essa interpretação⁴¹. Esses modelos matemáticos podem ser aplicados a fim de quantificar a mobilidade iônica em função da temperatura e efeitos de agregação do sal. Quando a movimentação dos íons não resulta do compartilhamento da movimentação do polímero (matriz), é definido como um comportamento da condutividade em função da temperatura do tipo Arrhenius. Entretanto, quando o transporte dos íons é feito com o auxílio dos movimentos da cadeia polimérica da matriz onde o sal é dissolvido, temos um comportamento com relação ao modelo VTF (Vogel-Tammam-Fulcher) e WLF (Williams-Landel-Ferry)⁴².

O grande potencial de aplicações de eletrólitos sólidos poliméricos em baterias de lítio, dispositivos eletrocromáticos, sensores e baterias de alta densidade de energia justificam o alto interesse no desenvolvimento dessa classe de materiais⁴³.

Existem inúmeros trabalhos sobre ESPs, entretanto somente poucos descrevem sistemas a base de polímeros naturais⁴⁴. A maioria destes trabalhos apresenta as redes de HEC com cadeias de poli(óxido de etileno) obtidos através de enxertia⁴⁵. Entretanto na literatura se tem poucos trabalhos de sistemas plastificados⁶, por exemplo, verificou-se a plastificação de poli (óxido de etileno) (PEO) com carbonatos de propileno e etileno, onde mesmo utilizando pequenas frações do plastificante o valor da condutividade aumentou de 10^{-8} para 10^{-5} Scm^{-1} ⁴⁶. Desta forma foi possível realizar trabalhos em nosso laboratório, aprimorando cada vez mais estudos do amido plastificado com glicerol, Etileno Glicol, sorbitol, carbonato de etileno e carbonato de propileno⁴⁷⁻⁴⁹, e muitos outros trabalhos a base de derivados de celulose⁴².

Foi então proposto para este trabalho o desenvolvimento de eletrólitos sólidos poliméricos a partir da Quitosana plastificado com Etileno Glicol (EG) e glicerol (G). Como condutor se íons, foram preparados e caracterizados eletrólitos a base de condutor de prótons e de íons Li^{+} 50-52.

1.6 - Referências

- [1] - SMITH, W.F. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**. Trad. de Maria Emília Rosa. et al. Portugal, McGraw-Hill, 1998.,v.3, p.892.
- [2] - LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v. 38, n.21, p.5401-5406, 1997.
- [3] – TORRES, M.A.; VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M.; SANTANA, C.C. Produção e caracterização de microesferas de Quitosana modificadas quimicamente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, n° 4, p. 306-312, 2005.
- [4] - SHAHIDI, F., ARACHCHI, J. K. V. Food applications of chitin and chitosans. Trends in Foods. **Science and Technology**, v. 10, p. 37 – 51, 1999.
- [5] – Kumar, M.N.V.R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, p. 1 – 27, 2000.
- [6] – Polymar Ind. Com. Imp. e Exp. LTDA – Fortaleza - Ceará. Disponível em www.polymar.com.br/Quitosana/quito-apli.html. Acesso em 2006.
- [7]- HIRANO, S.; NAKAHIRA, T.; NAGAGAWA, M.; KIM, S.K. The Preparation and applications of Functional Fibers from Crab Shel Chitin. **Journal of biotechnology**, v. 70, p. 373 – 377, 1999.
- [8] - TANAKA, Y.; TANIOKA, S.; TANAKA, M.; TANIGAWA, T.; KITAMURA, Y.; MINAMI, S.; OKAMOTO, Y.; MIYASHITA, M. & NANNO, M. (1997) Effects of chitin and chitosan particles on BALB/c mice by oral and parenteral administration. **Biomaterials**, 18(8), 591-595.
- [9] - 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.
- [10] - PADETEC; Parque de Desenvolvimento Tecnológico – Universidade Federal do - Ceará; Brasil. Disponível em (www.Padetec.ufc.br). Acesso em 2006.

- [11] – MATHUR, N.K.; NARANG, C.K. Chitin and Chitosan, versatile polysaccharides from Marine Animals. **Journal of Chemical Education**, v. 67, p. 927 – 938, 1990.
- [12] – TOLAIMATE, A; DESBRIÈRES, J.; RHAZI, M.; ALAGUI, A.; VINCENDON, M.; VOTTERO, P. On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. **Polymer**, v. 41, p. 2463 – 2469, 2000.
- [13] – 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.
- [14] – ROBERTS, G. A. **Chitin chemistry**. “ London Macmillan P L. 1992.” p. 349.
- [15] – Rathke, T. D; Hudson, S. M. Review of Chitin and Chitosan as Fiber and Film Formers. Reviews. **Journal of Macromolecular Science**. v. C34, n. 3, p. 375 – 437, 1994.
- [16] - KNAUL, J.; HUDSON, S.M.; CREBER K.A.M. Crosslinking of Chitosan Fibres with Dialdehydes: Proposal of a New Reaction Mechanism. **Journal Polymer Science; Part B: Polymer Physics**, v.38, p. 1079-1094, 1999.
- [17] - BERGERA, J.; REISTA, M.; MAYERA, J.M.; FELTB, O.; GURNYB, R. 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.
- [18] -TANVEER AHMAD KHAN, KOK KHIANG PEH, HUNG SENG CH'NG. Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods. **Journal of Pharmaceutical Science** v. 5, p. 205-212, 2002.
- [19]- Rinaudo, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Polymer Science**, v. 31, p. 603 – 632, 2006.
- [20] – GAGNAIRE, D.; PÉREZ, S.; TRAN, V. Configurational statistics of single chains of α -linked glucans. **Carbohydrate Polymers**, v. 2, p. 171 – 191, 1982
- [21] - D. Bais , A. Trevisan, R. Lapasin, P. Partal, C. Gallegos **Journal of Colloid and Interface Science**. Rheological characterization of polysaccharide–surfactant matrices for cosmetic O/W emulsions, v. 290, p. 546–556, (2005)
- [22] - 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
- [23] - Cuq, B.; Gontard, N.; Cuq, J.L.; 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. 622-26, 1997.

- [24] - Tanaka, M.; Iwata, K.; Sanguandeeikul, R.; Handa, A.; Ishizaki, S. Influence of plasticizers on the properties of edible films prepared from fish water-soluble proteins. **Fisheries Science**, Tóquio, v. 67, p. 346-51, 2001.
- [25] - Lazaridou, A.; Biliaderis, C.G. Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, n. 2, p. 179-90, 2002
- [26] - Sobral, P.J.A.; Monterrey-Q, E.S.; Habitante, A.M.Q.B. Glass Transition study of Nile Tilapia myofibrillar protein films plasticized by glycerin and water. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapeste, v. 67, p. 499-504, 2002.
- [27] - 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.
- [28] - RABELO, M. **Aditivação de polímeros**. São Carlos, Artliber, 2000. 242p
- [29] - WANG, F. C. Y. Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography. I - Plasticizers. **Journal of Chromatography A**, v.883, p.199-210, 2000.
- [30] - L. S. NG; Mohamad, A.A. Protonic battery based on a plasticized chitosan-NH₄NO₃ solid polymer electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 163, p. 382–385, (2006)
- [31] - CHUNG, S. H.; HEITJANS, P.; WINTER, R.; BZAUCHA, W.; FLORJANCZYK, Z.; ONODA, Y. Enhancement of ionic conductivity by the addition of plasticizers in cationic monoconducting polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v.112, p.153-159, 1998.
- [32] - CHEN, H. W.; LIN, T. P.; CHANG, F. C. Ionic conductivity enhancement of the plasticized PMMA/LiClO₄ polymer nanocomposite electrolyte containing clay. **Polymer**, v.43, p.5281-5288, 2002.
- [33] – SILVA, V.P.R.; CALIMAN, V.; SILVA, G.G. Polímeros com Condutividade Iônica; Desafios Fundamentais e Potencial Tecnológico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 249-255, 2005.
- [34] - MUKOMAA, P.; JOOSTE, B.R.; VOSLOO, H.C.M. Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.136, p.16–23, 2004.
- [35] – ALI, A.M.M.; YAHYA, M.Z.A.; BAHRON, H.; SUBBAN, R.H.Y.; HARUN, M.K.; ATAN, I. Impedance studies on plasticized PMMA-LiX [X:CF₃SO₃⁻,N(CF₃SO₂)₂⁻]polymer electrolytes. **Materials Letters**, v. 20, p.30 – 34, 2006.

- [36] - RIKUKAWA, M.; SANUI, K.. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. **Progress in Polymer. Science**. V. 25, p. 1463 – 1502, 2000.
- [37] - Furtado, C. A. Silva, G. G.; Machado, J. C.; Pimenta, M. A.; Silva, R.A. Study of Correlations between Microstructure and Conductivity in a Thermoplastic Polyurethane Electrolyte. **Journal of Physical Chemistry. B**, v. 103, p. 7102-7110, 1999.
- [38] - Ferry, A.; Oradd, G. & Jacobsson, P. Ionic interactions and transport in a low-molecular-weight model polymer electrolyte. **Journal of Chemical Physics**. v. 108, p.7426-7433, 1998.
- [39] - LONERGAN, M.C.; SHRIVER, D. F.; RATNER, M.A. Polymer electrolytes: the importance of ion-ion interactions in diffusion dominated behavior. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 13-14, p. 2041-2048, 1995.
- [40] – WARD. I.M.; BODEN. N.; CRUICKSHANK. J.; LENG,S.A. NMR studies of ionic mobility and molecular mobility in polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.40, n.13-14, p.2071-2076, 1995.
- [41] - GIROTTI, E.M.; DE PAOLI, M.A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, v.22, n. 3, p.358-368, 1999.
- [42] - REGIANI, A.M. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Polissacarídeos: Síntese e Caracterização**. São Carlos, 2000. 161p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [43] - ARMAND, M. The history of polymer electrolytes . **Solid State Ionics**, v.69, n.3-4, p.309-319, 1994.
- [44] - REGIANI, A. M; PAWLICKA, A.; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A.; LeNEST, J. F. Hidroxietil celulose enxertada com poliéteres. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 9, n. 3, p. 45-50, 1999.
- [45] - LeNEST, J. F.; GANDINI, A.; CHERADAME, H. Crosslinked polyether as media for ionic conduction . **British Polymer Journal**, v.20, p. 253-268, 1988.
- [46] - BANDARA, L.R.A.K.; DISSANAYAKE,M.;MELLANDER,B.E. Ionic conductivity of plasticized (PEO)-LiCF₃SO₃ electrolytes. **Carbohydrate Polymer**, v.44, p.167-173, 2001.
- [47] - DRAGUNSKI, D.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.
- [48] – RAPHAEL, E. **Preparo e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir de amido de mandioca nativo e modificado (amido acetilado e amido**

oxidado e acetilado). São Carlos, 2006. 110p. Dissertação de mestrado - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[49] - GUIMARÃES, K.V. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de amido plastificado com Etileno Glicol, carbonato de propileno e mistura de glicol com poli(Etileno Glicol)**. São Carlos, 2003. 101p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo

[50] - KHIAR, A.S.A.; PUTEH, R.; AROF, A.K. Conductivity studies of a chitosan-based polymer electrolyte. **Physica B**, v. 373, p. 23–27, 2006.

[51] - AROF, A.K.; OSMAN, Z.. Chitosan-based electrolyte for secondary lithium cells. **Journal of Materials Science**, v. 36 p. 791– 793, 2001.

[52] - YAHYA M.Z.A.; AROF, A.K. Effect of oleic acid plasticizer on chitosan–lithium acetate solid polymer electrolytes. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 897–902, 2003.

2- PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – *Materiais utilizados*

A Quitosana utilizada foi adquirida da Aldrich sendo identificada pelo número do catálogo 448877- 250 g, sendo descrita como produto 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%. Os plastificantes utilizados foram: glicerol (PA) com peso molecular de $92,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ e Etileno Glicol (PA) com peso molecular $62,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ambos da empresa Synth. O Àcido clorídrico 37 % (PA) da Quemis e o sal utilizado (trifluoro metano sulfonato de lítio, LiCF_3SO_3) com massa molar de $156,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ também adquirido da Aldrich.

2.1.1 – **Obtenção de eletrólitos à base de Quitosana plastificada**

A mobilidade das cadeias da Quitosana, de modo análogo ao amido à celulose e a gelatina, pode ser modificada através da introdução de plastificantes ⁽¹⁻³⁾.

O plastificante utilizado, Glicerol, e Etileno Glicol (Figura 2.1.1), são substâncias orgânicas de baixa massa molecular que, ao ser introduzida no material polimérico Quitosana, promove afastamento das cadeias pela substituição de forças intermoleculares, Quitosana - Quitosana por interações Quitosana - plastificante, diminuindo as forças de interação intermoleculares no polímero o que leva a um aumento da flexibilidade das cadeias da Quitosana e, conseqüentemente auxilia no movimento das cadeias do polímero reduzindo a temperatura de transição vítrea (Tg) ⁽⁴⁻⁵⁾ do material.

O Etileno Glicol (EG) também possui características interessantes e importantes, como alta constante dielétrica ($\epsilon = 38,66$) e baixa viscosidade (17,3 cps, a 25°C), que podem aumentar a dissolução dos pares iônicos do sal ou do ácido aumentando assim a condutividade iônica, ou seja, o Etileno Glicol além de plastificar a Quitosana pode também solvatar os íons. O segundo plastificante para a Quitosana foi pesquisado o Glicerol, com estrutura semelhante ao Etileno Glicol (Figura 2.1.1), mas com a constante dielétrica mais elevada ($\epsilon = 47$) o que poderia favorecer a dissolução dos pares iônicos do sal e aumentaria assim a condutividade iônica ⁽⁶⁾.

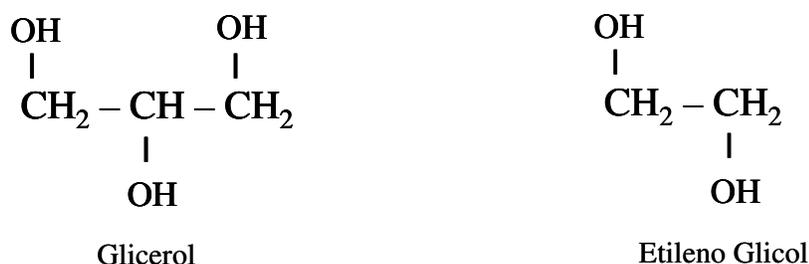


Figura 2.1.1 - Estrutura química da molécula de glicerol e Etileno Glicol.

Eletrólitos sólidos poliméricos a base de Quitosana, com altos valores de condutividade, da ordem de 10^{-5}Scm^{-1} têm sido estudados com a finalidade de uso comercial em dispositivos como baterias de lítio e janelas electrocrômicas. Pesquisas recentes comprovam que a adição de plastificantes polares capazes de interagir através de ligações de hidrogênio com o polissacarídeo e formar um complexo com o íon lítio, favorece aumento da condutividade iônica ⁽⁷⁻⁹⁾.

A obtenção do eletrólito sólido a partir da Quitosana plastificada com Glicerol, e Etileno Glicol pode ser feito seguindo o esquema mostrado na Figura 2.1.2.

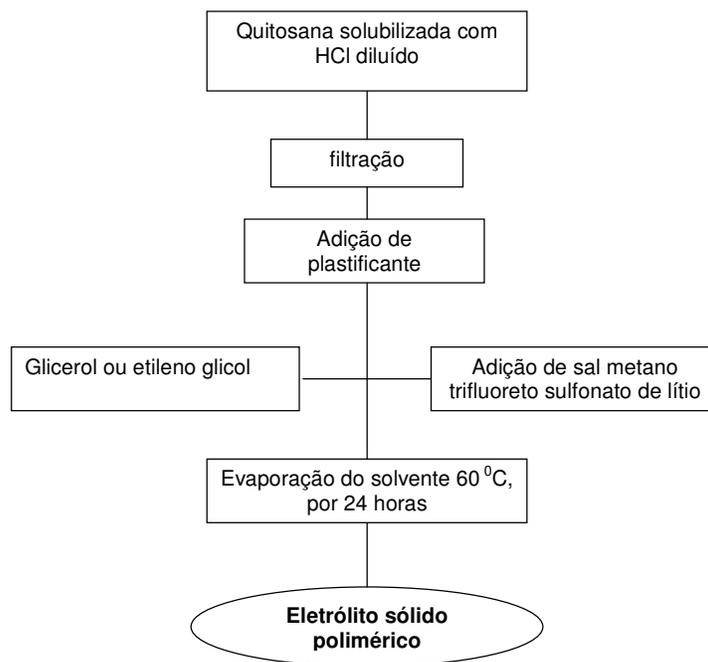


Figura 2.1.2 - Preparação do eletrólito a partir da Quitosana plastificada.

Várias amostras foram preparadas com diferentes teores de plastificantes: glicerol e Etileno Glicol, e como dopante o sal trifluoro metano sulfonato de lítio (LiCF_3SO_3) utilizando como solvente e doador de prótons o ácido clorídrico (HCl) diluído. Inicialmente, 0,55 g de Quitosana foi dissolvida sob agitação magnética a temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas em 55 mL de ácido clorídrico ($0,048 \text{ mol.L}^{-1}$). As soluções foram filtradas 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, com processo de filtração a vácuo. Após essa etapa o material filtrado foi colocado sob agitação magnética novamente. Em seguida, foi adicionado glicerol na porcentagem de 26, 42, 52, 59, 64, 68 e 71 % em relação à massa total, onde foi deixado agitando até a solubilização total do plastificante, em seguida o material em forma de gel foi depositado em placas de

vidro (Petri) e deixado para secar a temperatura de 60°C por 24 horas, formando filmes transparentes. Em seguida, as amostras foram guardadas em um dessecador para posterior caracterização. Este mesmo processo foi repetido para o plastificante Etileno Glicol.

Para o eletrólito contendo o sal LiCF_3SO_3 foi repetido o mesmo procedimento acima citado, mas utilizando somente 48% de glicerol. Após a solubilização do plastificante, foi adicionado LiCF_3SO_3 na porcentagem de 5, 9, 3, 13, 15, 26 e 33% em relação a massa total. As soluções obtidas, com diferentes concentrações de sal, foram vertidas em placas de vidro (Pétri) e secas durante 24 horas a 60°C, formando filmes transparentes. As amostras foram guardadas em um dessecador para posterior caracterização.

Para o eletrólito com diferentes concentrações do ácido clorídrico foi seguido o mesmo procedimento, mas com a utilização de 59% de glicerol. Deste modo a Quitosana foi solubilizada em: 0,025 mol.L⁻¹ ; 0,032 mol.L⁻¹ ; 0,048 mol.L⁻¹ ; 0,065 mol.L⁻¹ ; 0,081 mol.L⁻¹ e 0,114 mol.L⁻¹. As soluções obtidas, com diferentes concentrações de ácido, foram vertidas em placas de vidro (Pétri) e secas durante 24 horas á 60°C, formando filmes, onde nem todos apresentaram boa transparência e boas propriedades físicas. Em seguida, as amostras foram guardadas em um dessecador para posterior caracterização pelas técnicas de difração de Raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopias no ultravioleta-visível e FTIR, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e análises térmicas (DSC e TG).

A quantidade de grupos amino da Quitosana foi determinada pelo método potenciométrico e por FTIR. Para a técnica potenciométrica as massas da Quitosana foram previamente secas em estufa a 60°C, transferidas para um becker, contendo

HCl, 0,1752 mol.L⁻¹. A solução obtida foi deixada sob agitação mecânica por um período de 6 horas para promover a dissolução do biopolímero. A titulação foi feita com NaOH, 0,1074 mol.L⁻¹ padronizado, a temperatura de 25°C e com um pH-metro DM 20 (Digimed) com sensibilidade de 99% com eletrodo de vidro combinado Sensotec, para a variação do pH. A titulação foi feita com titulador de volume manual. A determinação dos grupos amino ou grau de desacetilação (GD) por espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi feito conforme descrito no procedimento no item (2.2.3).

A utilização da Quitosana plastificada com glicerol e Etileno Glicol, na confecção de eletrólitos sólidos poliméricos é o novo objeto de estudo do nosso grupo de pesquisa. Pois já foram produzidos vários eletrólitos sólidos poliméricos a base de amido, celulose e gelatina plastificado com polióis e como dopante, diversos sais como: trifluorometano sulfonato de lítio (LiCF₃SO₃), perclorato de lítio (LiClO₄), cloreto de lítio (LiCl) e tetrafluorborato de lítio (LiBF₄), com vários teores de sal, todos com ótimos resultados, condutividades na faixa de 10⁻⁵ e 10⁻⁴S/cm em temperatura ambiente testados em dispositivos eletrocromicos com êxito^(10,11).

Deste modo a Quitosana é um biopolímero promissor na obtenção de eletrólitos sólidos poliméricos com bons valores de condutividade iônica, para eventual aplicação em dispositivos e janelas eletrocromicas, pois já existem muitos trabalhos com eletrólitos sólidos poliméricos à base de Quitosana sendo pesquisados como: em baterias de lítio, células solares, dispositivos eletrocromicos e sensores, com excelentes condutividades a temperatura ambiente, entre 10⁻³ a 10⁻⁵ Scm⁻¹ (2,3,7-9).

2.2 – Caracterização dos filmes obtidos

2.2.1 - Difração de Raios-X

A difração de Raios-X vem sendo utilizada como um dos mais importantes métodos a ampliarem as informações da estrutura molecular ⁽¹²⁾ dos compostos químicos. A Figura 2.2.1 mostra um feixe monocromático de Raios-X, com comprimento de onda λ , incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos de uma amostra com espaçamento d ⁽¹³⁾.

Os átomos desta amostra estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento. Desta maneira ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras ^(14,15). Só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ ⁽¹⁴⁾.

Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância $PO + OQ$ a mais do que o feixe difratado pelo plano de átomos. A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$PO + OQ = n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

onde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

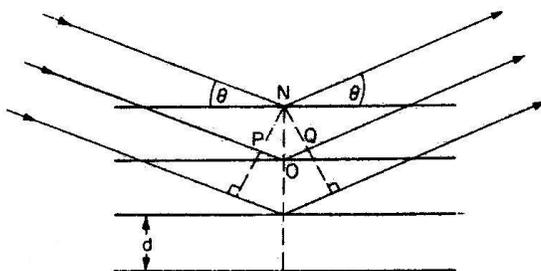


Figura 2.2.1 - Difração de Raios-X por um cristal ⁽¹⁴⁾.

Esta equação é conhecida como lei de Bragg e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg. Observa-se, a partir da equação 2.1, que as direções para as quais ocorre difração (interferência construtiva) são determinadas pela geometria do reticulado.

Muitos plásticos são particularmente cristalinos. Essas substâncias poliméricas são compostas de moléculas longas, geralmente em um estado de grande desarranjo, entretanto, há algumas regiões organizadas chamadas de “cristalinas”. Essas regiões, tipicamente muito pequenas e altamente distorcidas, produzem linhas de difração muito largas. Por comparação, da intensidade integrada destas linhas, com regiões de baixa intensidade, sem presença de picos, devido à presença de regiões amorfas pode ser estimado o chamado “índice de cristalinidade” do polímero, e o tamanho dos cristais, por difração de Raios-X ^(15,16).

Deste modo os índices de cristalinidade, ou graus de ordenamento de polímeros são determinados por metodologias específicas, desenvolvidas para celulose ⁽¹⁷⁾ quitina e Quitosana . Neste trabalho foi aplicado a metodologia apropriada à determinação dos índices de cristalinidade da Quitosana ^(18,19) que foram calculados através da expressão abaixo

$$\% I_{CR} = (I_C - I_A / I_C) 100 \quad (2.2)$$

onde: $\% I_{CR}$ é o índice de cristalinidade; I_C e I_A são as intensidades difratadas relativas às regiões cristalinas $2\theta = 20^\circ$ e amorfas $2\theta=12^\circ$, respectivamente ^(19,20).

Com o avanço no desenvolvimento de materiais biodegradáveis baseados em quitina, Quitosana, amido e celulose, todos plastificados, aprofundou-se o estudo na formação de tipos de cristais e suas influências em algumas propriedades mecânicas. Desta forma, utilizou-se a técnica de difração de Raios-X, a fim de se

observar à formação destes cristais em função de algumas variáveis como umidade, teor de plastificante e outras ^(11,18-20).

Com relação aos eletrólitos sólidos poliméricos, como já foi salientada na introdução, a presença de regiões cristalinas pode interferir na movimentação dos íons. Portanto, utilizou-se a difração de Raios-X para verificar se os filmes obtidos possuem ou não regiões cristalinas.

Os difratogramas foram obtidos com Difratorômetro Universal de Raios-X URD-6, CARL ZEISS JENA, a potência $\mu=40\text{KV}/100\text{ mA}$ e $\lambda(\text{CuK}\alpha)=1540\text{Å}$, em um intervalo de ângulo de $5 - 40^\circ (2\theta)$ sobre os filmes à temperatura ambiente.

2.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O poder de resolução do MEV é muito grande quando comparado com o microscópio óptico, permitindo assim estudos altamente detalhados da morfologia superficial. Outra vantagem do MEV é a grande profundidade do foco.

Além da capacidade da imagem provida pelos elétrons secundários produzidos quando os feixes de elétrons colidem na amostra, existem vários outros sinais providos pela interação do feixe de elétrons com o material.

O principal aspecto de formação da imagem do MEV é um feixe altamente focado em um pequeno diâmetro, (5nm), que é seqüencialmente escaneado sobre a superfície da amostra em um campo regular de exploração sob o comando da bobina eletromagnética provida de uma microscópica coluna.

O MEV é considerado o mais potente modo para se produzir imagens de alta resolução e contraste. Também, porque pode operar a baixas voltagens de feixe e corrente do que outros modos, a amostra é provavelmente menos danificada,

fazendo com que ela não sofra sérios danos, devido à irradiação. Assim, a imagem formada provida dos elétrons secundários, é um modo normalmente utilizado para a seleção inicial de uma área para observação. Entretanto, sob uma maior intensidade de irradiação, a amostra pode sofrer algum dano, como no caso de fibras poliméricas (10-20 μ m diâmetro), essas são extremamente vulneráveis a intensidade do feixe eletrônico. Até mesmo um pequeno aumento da temperatura promovida pela irradiação do feixe de elétrons, pode causar algumas modificações na amostra e na escala de observação. Com relação a os filmes de Quitosana deve-se tomar o mesmo cuidado, pois uma exposição prolongada ao feixe eletrônico provocará alguns danos na amostra como, por exemplo, formando bolhas na superfície do filme, isso mascara os resultados ⁽²¹⁾.

Através do MEV, pode-se assim, observar as possíveis mudanças realizadas nos polímeros, como por exemplo, a plastificação e a inserção de sal, que eventualmente podem levar as mudanças da estrutura da amostra e consequntemente da superfície ⁽²²⁾.

As morfologias dos filmes de Quitosana plastificada com glicerol e Etileno Glicol e dopados com sal de trifluoro metano sulfonato de lítio, e com concentrações variadas de HCl, foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura digital ZEISS modelo DSM960. 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 1pA e a potência do feixe de 15 kV. Os filmes foram previamente secos em estufa a vácuo a 60°C antes de serem fixados no porta-amostra.

2.2.3 – Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Uma molécula pode absorver energia proveniente de radiação eletromagnética, sofrendo vários tipos de excitação como eletrônica, rotacional, mudança de spin e deformação de ligação, entre outras. A chamada espectroscopia no infravermelho (IR) corresponde à radiação de excitação do espectro situado entre as regiões do visível e das microondas. Mas a porção de maior utilidade para o químico orgânico está situado entre 4000 e 400 cm^{-1} . A diferença de intensidade entre o feixe de referência e a do feixe transmitido mede a quantidade de radiação absorvida ^(23,24). Os números de onda de absorção relativos aos modos de vibração dependem da força de ligação química entre dois átomos, e a intensidade de absorção da diferença de momento dipolar nesta mesma ligação. Deste modo, é possível caracterizar as funções químicas dos compostos. Num espectro de bandas, as intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é,

$$A = \log_{10} (1/T). \quad (2.3)$$

As análises das amostras de Quitosana em forma de pó e em forma de filme foram realizadas em aparelho BOMEM modelo MB – 102. Foram utilizadas pastilhas com KBr na proporção de 100:1, KBr/amostra, secadas em estufa a vácuo a 120 °C por 24 horas, deste modo foi possível determinar o grau de desacetilação (GD) da Quitosana com o uso da equação 2.4.

$$GD=97,67- [26,486(A_{1655}/A_{3450})] \quad (2.4)$$

Sendo A_{1655} e A_{3450} os valores das absorbâncias principais originadas do espectro da Quitosana nas frequências de 1655 e 3450 cm^{-1} . Enquanto que 97,67 é o grau máximo de desacetilação obtido pelo método empírico proposto. O valor 26,486 é a constante obtida pela razão entre as principais absorbâncias e o grau máximo de desacetilação ⁽²⁶⁾, isso para a Quitosana. Para as amostras em forma de filme, foram depositados os géis de diferentes amostras sobre a superfície das pastilhas de silício e secas a 60 °C por 4 horas até a evaporação do solvente ^(25,26).

2.2.4 – Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV)

A luz UV é produzida em alguns processos que geram transição da luz visível em átomos, no qual um elétron de um estado energético de alta energia retorna para um estado energético de menor energia.

A absorção molecular na região do UV e do visível depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção de energia é quantizada e conduz à passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado (Figura 2.2.2).

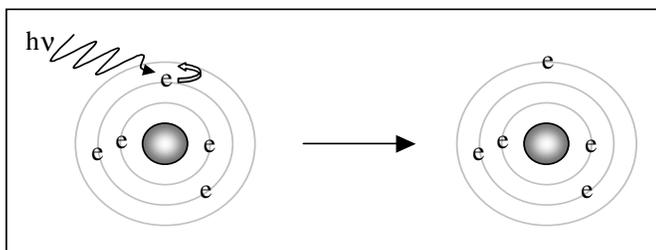


Figura 2.2.2 - Esquema de absorção de energia da região no UV-Vis de um átomo isolado ⁽²⁷⁾.

Para muitas estruturas eletrônicas esta absorção ocorre em uma porção pouco acessível do ultravioleta. Na prática, a espectrometria no UV é limitada, na maior parte, aos sistemas conjugados. A absorção de energia da região do ultravioleta produz modificação da energia eletrônica da molécula em consequência de transições dos elétrons de valência da molécula.

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), devido a possível aplicação em janelas eletrocromáticas. Desta forma, quanto maior a transmitância nesta região, maior será a transparência do filme ⁽²⁷⁾.

Os espectros foram obtidos de filmes de Quitosana plastificada com glicerol e Etileno Glicol, e também contendo sal LiCF_3SO_3 ; de espessuras variadas (entre 0,15 a 0,30 mm). As amostras foram fixadas diretamente no caminho ótico do aparelho. O instrumento utilizado para as medidas de transmitância dos filmes é um espectrofotômetro da marca HITACHI, modelo U-3501.

2.2.5 – Análises Térmicas (DSC)

As análises térmicas foram feitas para se verificar o comportamento térmico das amostras. Neste trabalho utilizou-se a técnica termoanalítica DSC para a caracterização das amostras, as quais serão discutidas a seguir.

2.2.5.1 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As curvas obtidas por meio desta técnica, representam a quantidade de energia elétrica fornecida para o sistema, e não apenas ΔT . Assim, as áreas sob os

picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação. A calibração do instrumento irá permitir a determinação quantitativa da capacidade calorífica de uma amostra. Isto é obtido fazendo uma análise em que a amostra é uma substância padrão, isto é, tem os valores da temperatura de fusão e do calor de fusão bem determinados e padronizados.

Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura durante a transformação que ocorre na amostra, um sistema de controle (servo-sistema) aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra ou para a referência, dependendo do processo envolvido ser endotérmico ou exotérmico. Isto tem como finalidade manter a amostra e a referência com a mesma temperatura. Outra definição para DSC, encontrada na literatura é a de que nesta técnica a temperatura da amostra acompanha a temperatura da referência através do ganho ou perda de calor controlado pelo equipamento. O registro da curva de DSC é expresso em termos de fluxo de calor (miliwatts, mW) versus temperatura ($^{\circ}\text{C}$) ou tempo (min).

Na técnica de DSC (Figura 2.2.3) a transição é identificada quando a curva começa a desviar-se da linha de base (linha horizontal do gráfico). Uma vez completada a transição, a difusão térmica reconduz a amostra ao equilíbrio. O máximo (ou mínimo) da curva pode representar a temperatura para a qual se completa a transição. Se a inflexão não for nítida pode obter-se um ponto reprodutível traçando uma reta tangente à linha de base e outra tangente ao ramo inclinado inicial da curva.

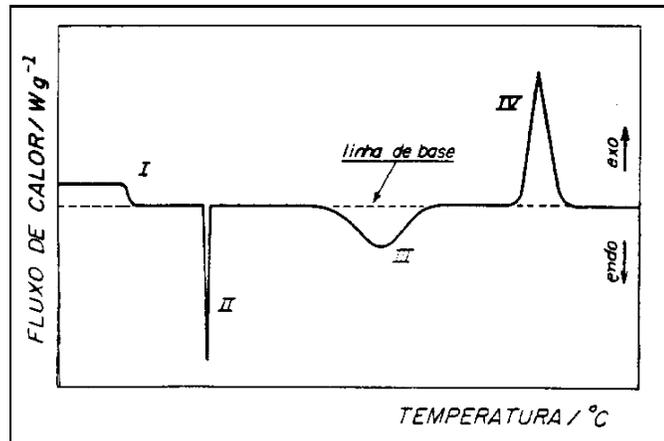


Figura 2.2.3 - Curva simbólica de DSC ⁽¹⁶⁾.

As transições que podem ser observadas neste tipo de análise foram representadas na Figura 2.2.3 como sendo:

- (I) Transição de segunda ordem, caracterizada por mudança na linha de base horizontal (por exemplo, transição vítrea em polímeros).
- (II) Pico endotérmico agudo (característico de fusão, ebulição, redução etc).
- (III) Pico endotérmico largo (reação de decomposição ou dissociação).
- (IV) Pico exotérmico (por exemplo – oxidação).

Durante o processamento e no uso de materiais poliméricos, é de grande importância o conhecimento da temperatura de transição vítrea dos polímeros. Os plásticos são usados no estado sólido e, com, aumento da temperatura acima de sua temperatura de transição vítrea, tornam-se macios e se deformam. Por isso, sua transição vítrea marca a temperatura limite superior de uso, ou seja, sua resistência ao calor. Para as borrachas, a transição vítrea determina o limite inferior de uso, ou seja, a temperatura abaixo da qual ela se torna vítrea e é inútil para o uso.

A temperatura de transição vítrea (T_g), é o intervalo de temperatura, na qual um material polimérico muda de um estado rígido para flexível ou elastomérico

devido ao início de movimentos dos fragmentos ou das cadeias do polímero inteiras. Para os polímeros como a celulose o amido e a Quitosana, esta mobilidade está relacionada com as fortes interações intermoleculares, com o tipo e com a quantidade de ligações de hidrogênio dos grupamentos –OH em todos os polímeros citados e –NH₂ somente na Quitosana, existentes entre suas cadeias poliméricas. Porém, a presença de outras substâncias com grupos ligados diretamente a estes grupamentos hidroxila, e amina para Quitosana atuam como um plastificante polimérico, provocando uma separação nestas cadeias, aumentando assim sua mobilidade, conseqüentemente, este fato promoveria uma diminuição na Tg destes novos materiais em relação ao polímero puro.

A calorimetria diferencial de varredura foi realizada em equipamento Shimadzu TA-50WSI com módulo DSC50. O pico para baixo, no sentido de valores decrescentes para o eixo y, refere-se ao pico endotérmico.

Fez-se uma corrida até 120°C a fim de ambientar termicamente a amostra e eliminar solvente se ainda presente, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, diferentemente, da segunda e da terceira corrida, as quais foram realizadas com 10°C/min, variando a temperatura de –100°C até 120°C, a fim de se obter a temperatura de transição vítrea das amostras, o que é de grande importância para a caracterização dos eletrólitos sólidos poliméricos ⁽²⁷⁾.

Condições de análise por DSC:

- gás: nitrogênio;
- temperatura: -100 a 120°C
- tipo de porta-amostras: alumínio;
- fluxo de gases: 40 mL.min⁻¹;
- massa das amostras analisadas: de 6 a 15 mg.

→ taxa de aquecimento: 10 a 20°C.min⁻¹

2.2.6 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância é uma técnica utilizada em diversas áreas, pode-se citar: materiais cerâmicos, corrosão, contatos metal-solução e metal-semicondutor entre outros.

Uma grande vantagem da espectroscopia de impedância em relação a outras técnicas está na facilidade do tratamento dos dados. Conhecendo-se as componentes reais e imaginárias da impedância do sistema em questão pode-se obter vários parâmetros físicos associados a estes. Pode-se também associar a este sistema, circuitos elétricos equivalentes compostos por componentes elétricos. Isto pode ser feito por um ajuste de curvas, a partir do qual se obtém os valores dos elementos envolvidos no circuito. Com isso em mãos, é possível fazer um tratamento dos resultados, o que consiste na construção de modelos matemáticos baseados em teorias físicas plausíveis, que possam explicar os resultados obtidos ⁽²⁸⁾.

a) Circuitos Equivalentes

Como foi citado anteriormente, uma das formas de se analisar os resultados obtidos por meio da Espectroscopia de Impedância é a utilização de circuitos equivalentes. Deste modo, procura-se associar elementos reais, tais como: resistores, capacitores e indutores ligados em série e/ou em paralelo, ao sistema em estudo de forma que estes circuitos representem da melhor forma possível este sistema. De acordo com literatura, os resistores estão relacionados ao transporte de cargas, enquanto que, os capacitores e indutores estão associados às regiões de cargas espaciais e com processos de adsorção específica e eletrocristalização.

Uma desvantagem no uso destes circuitos equivalentes, consiste no fato de existir mais de um circuito equivalente associado a um único sistema físico. Outra desvantagem está relacionada à utilização de componentes ideais nos circuitos equivalentes. No caso onde se pode ajustar mais de um circuito equivalente a escolha entre os possíveis circuitos é realizada comparando-se os resultados com outros resultados independentes, e com conhecimentos anteriores.

b) O que é Impedância?

Os termos, resistência e impedância inferem a obstrução do fluxo de corrente ou portadores de cargas. Quando se trabalha com corrente contínua (dc), somente os resistores são considerados. Contudo, para os casos do uso de corrente alternada (ac), circuitos elementares compostos por capacitores e indutores também podem influenciar no fluxo de corrente. Estes elementos podem afetar não somente a magnitude da corrente alternada, mas também sua dependência temporal característica, ou fase ⁽³⁷⁾.

A corrente ou um sinal senoidal pode ser escrito na forma

$$I = A \text{ sen } (\omega t + \theta) \quad (2.5)$$

Onde:

I = corrente instantânea

ω = frequência em radianos $s^{-1} = 2\pi f$

f = frequência em Hz

A = Amplitude máxima

θ = ângulo de fase em radianos

A análise vetorial é um método conveniente de caracterizar um sinal oscilante. Ela permite descrever a oscilação em termos de sua amplitude e de sua fase. Um

signal harmônico pode ser representado de várias formas, como por exemplo, mostrado na Figura 2.2.4(a), (b), (c)

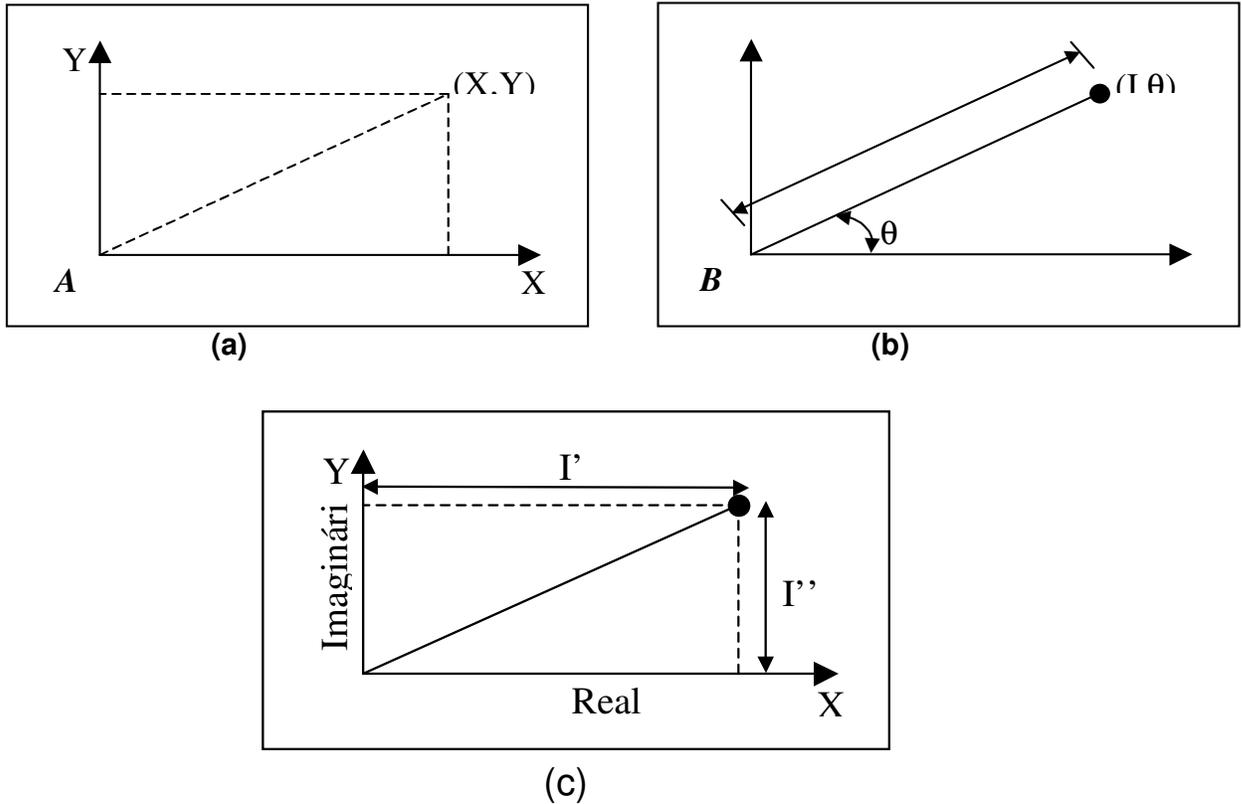


Figura 2.2.4 – (a) vetor em termos de coordenadas (X,Y). (b) Vetor em termos do ângulo θ e magnitude I . (c) Vetor em termos das coordenadas: real (I') e imaginária (I'').

A Figura 2.2.4 (a) mostra que o vetor de onda pode ser representado em termos do par de coordenadas (x,y). A Figura 2.2.4 (b) descreve um sistema equivalente, em que o vetor de onda é representado pelo ângulo θ e magnitude $|I|$. A terceira representação que é mais conveniente para uma análise numérica, é mostrada na Figura 2.2.4 (c). Aqui, os eixos são definidos como real, I' e imaginário

I'' . Na matemática convencional a coordenada I'' é multiplicada pelo valor $\sqrt{-1}$, simbolizado por “i” ou mais comumente nas discussões em eletrônica por “j”.

Usando esta convenção, um vetor de corrente alternada pode ser definido como sendo a soma de sua componente real e sua componente imaginária.

$$I_{\text{Total}} = I' + j I'' \quad (2.6)$$

De maneira similar, um vetor potencial pode ser escrito como,

$$V_{\text{Total}} = V' + j V'' \quad (2.7)$$

As componentes, real e imaginária de um sinal harmônico são definidas em relação a algum sinal de referência. A componente real está na fase com o sinal de referência enquanto a componente imaginária está a 90° fora de fase. O sinal de referência permite expressar a corrente e a tensão como vetores em relação a algum eixo de coordenadas, o que facilita a manipulação matemática das quantidades vetoriais.

Estas grandezas vetoriais permitem o cálculo do vetor impedância como sendo o quociente dos vetores potencial e corrente:

$$Z_{\text{Total}} = \frac{V' + jV''}{I' + jI''} \quad (2.8)$$

A expressão resultante é:

$$Z_{\text{Total}} = Z' + jZ'' \quad (2.9)$$

Da geometria analítica, a magnitude absoluta do vetor impedância é dada por:

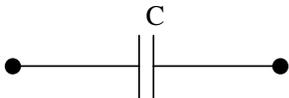
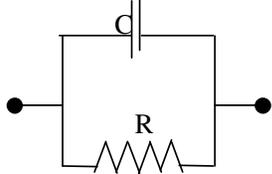
$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.10)$$

e

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (2.11)$$

A medida de impedância auxilia na determinação de valores dos elementos dos circuitos equivalentes ou simplesmente confirmar que um dado sistema elétrico ou eletroquímico ajusta-se a um circuito equivalente particular. Como mostra a Tabela 2.2.1 isto é feito experimentalmente por estudos das respostas do sistema quando submetido a um amplo intervalo de freqüência. A excitação pode ser aplicada na forma de uma tensão ou de uma corrente. As respostas das medidas serão, respectivamente, uma corrente ou uma voltagem ac, da qual o sistema de impedância pode ser calculado.

Tabela 2.2.1- Elementos de Circuito para Impedância AC

Elemento de Circuito	Equação de Impedância
 <p style="text-align: center;">R</p>	$Z = R + 0j$
 <p style="text-align: center;">C</p>	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$
 <p style="text-align: center;">C R</p>	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} + \frac{j\omega C R}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

c) Gráficos de Impedância ac

Uma vez que o experimento é completado, os dados de cada medida em frequência consistem de:

1. Componente real da tensão (V')
2. Componente imaginária da tensão (V'')
3. Componente real da corrente (I')
4. Componente imaginária da corrente (I'')

Destes dados é possível calcular a variação do ângulo de fase, θ , a impedância real, Z' , a impedância imaginária, jZ'' , e a impedância total $|Z|$, para cada frequência.

Variadas formas podem ser usadas para cada grandeza. Cada forma oferece vantagens específicas para revelar certas características do sistema.

Dentre as formas mais usadas podem citar:

➤ Diagrama de Nyquist

Esta forma também é conhecida como diagrama de Cole-Cole ou diagrama de impedância complexa. A componente imaginária (Z'') é traçada versus a componente real (Z') para cada frequência. Na Figura 2.2.5 é mostrado um diagrama de Nyquist para o circuito equivalente. Como é indicado neste gráfico é possível obter os valores de R_1 , R_2 e C .

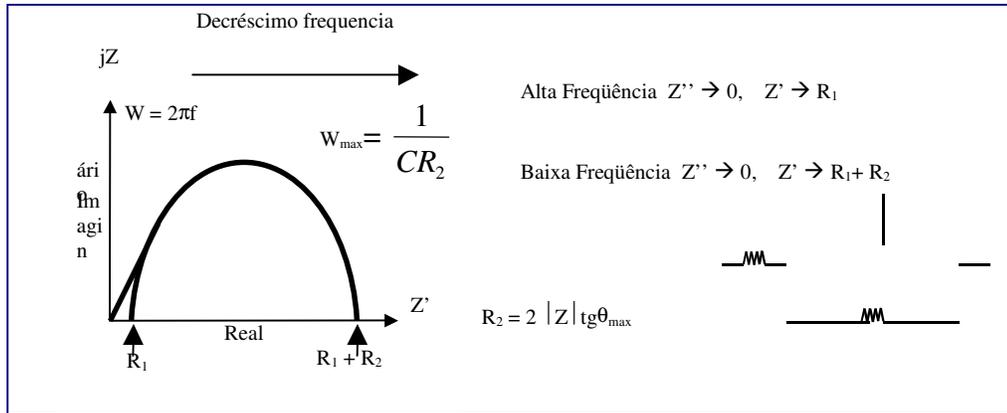


Figura 2.2.5 – Diagrama de Nyquist para o circuito representado.

O diagrama de Nyquist apresenta diversas vantagens. A primeira é que o formato do gráfico permite a fácil visualização ôhmica, extrapolando o semicírculo, onde a interseção com o eixo para um sistema eletroquímico fornece o valor da resistência do eletrólito. Conseqüentemente é possível comparar resultados de experimentos separados, os quais diferem somente pela posição do eletrodo de referência. Outra vantagem deste tipo de representação é que são enfatizados os componentes do circuito equivalente que estão em série, como a resistência do eletrólito.

O diagrama de Nyquist também apresenta algumas desvantagens. Por exemplo, a freqüência não aparece explicitamente. Outra desvantagem é que embora a resistência ôhmica e a resistência de polarização possam ser obtidas facilmente deste diagrama, a capacitância do eletrodo pode ser calculada somente quando a freqüência é conhecida. Assim, a capacitância é calculada utilizando a freqüência onde o semicírculo atinge um máximo, $\omega_{\max} Z''$.

A propriedade de condução dos eletrólitos sólidos poliméricos pode ser realizada determinando-se a condutividade iônica em função da temperatura e

identificando-se a contribuição e a quantidade das diferentes espécies carregadas na condução ⁽²⁹⁻³¹⁾.

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

$$\sigma = A \exp(-E_a/RT) \quad (2.12)$$

onde E_a é a energia de ativação e A um fator pré-exponencial e R é a constante dos gases ideais.

A condutividade iônica total (σ) é então calculada segundo a equação 2.13.

$$\sigma = l/(R \cdot s) \quad (2.13) \quad (32,33)$$

onde l é a espessura do filme, s a área superficial e R a resistência.

Os termos resistência e impedância são grandezas que medem a resistência (R) ao fluxo de elétrons ou de corrente iônica. Medindo-se a resistência ao fluxo é possível chegar ao valor da condutividade do eletrólito. Em circuitos dc (corrente contínua), somente resistores produzem o efeito de resistência ao fluxo. Entretanto, em circuitos ac (corrente alternada), dois outros elementos, capacitores e indutores, também contribuem para que ocorra uma resistência ao fluxo iônico ou eletrônico ⁽³⁴⁻³⁶⁾.

O método da corrente alternada (ac), é o mais popular para determinação das propriedades elétricas dos eletrólitos poliméricos, porque fornece informações não somente sobre a migração de longo alcance dos íons, mas também sobre o fenômeno de polarização que ocorre dentro da célula, por exemplo, a relaxação dos íons capturados. Isso é possível porque o experimento é efetuado através de aplicação de uma corrente alternada com diferentes freqüências, o que fornece

respostas da impedância do sistema. Também, comparando com a técnica de (dc) o equipamento requerido e a teoria necessária para interpretar às medidas, são mais complexas.

A Figura 2.2.6 mostra a célula de medida utilizada nos experimentos para a determinação dos valores de condutividade dos filmes de Quitosana plastificada com Etileno Glicol, glicerol, e contendo sal de lítio (LiCF_3SO_3). As amostras foram prensados entre dois eletrodos de aço inoxidável polidos (6) e contidos num porta-amostras de Teflon[®] (7). Este foi colocado ao fundo de uma célula de medida. Os contatos elétricos são o fundo metálico da célula (8) e barra de aço inoxidável (1) posicionada sobre o eletrodo superior. A célula foi concebida de tal forma a permitir a prensagem da amostra sob pressão reduzida (3). Um termopar alocado ao lado da amostra permite a leitura direta da temperatura do sistema. O aquecimento da célula (da temperatura ambiente até 80 °C) foi realizado com o auxílio de um forno EDG 5P. O diagrama de impedância foi obtido através do impedancímetro Eco Chemie-Autolab PGSTAT 30, com modelo FRA2, acoplado a um micro-computador, num intervalo de freqüência de 10 Hz a 10^6 Hz com amplitude de 5mV. As medidas foram realizadas sob pressão reduzida para diminuir a influencia da água nas medidas de condutividades iônicas, e a diferença de potencial aplicada, voltagem de 0,1V.

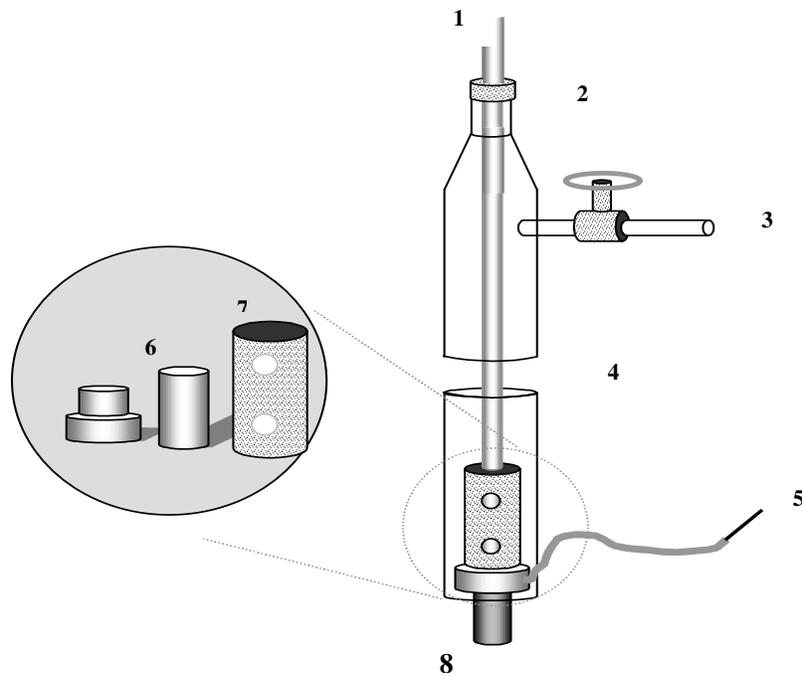


Figura 2.2.6 – Célula de medida utilizada nos experimentos de determinação de condutividade dos ESPs: (1) contato do eletrodo superior (haste de inox); (2) tampa de Teflon[®] com rosca; (3) torneira para conectar a bomba de vácuo; (4) junta em vidro; (5) fio de cobre para estabelecer o contato com o metal; (6) eletrodo inferior e superior; (7) guia do porta amostra (Teflon) e (8) metal que estabelece o contato com o eletrodo inferior (Kovar).

2.3 - Referências

- [1] - GUIMARÃES, K.V. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de amido plastificado com Etileno Glicol, carbonato de propileno e mistura de glicol com poli(Etileno Glicol)**. São Carlos, 2003. 101p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo
- [2] - KHIAR, A.S.A.; PUTEH, R.; AROF, A.K. Conductivity studies of a chitosan-based polymer electrolyte. **Physica B**, v. 373, p. 23–27, 2006.
- [3] - AROF, A.K.; OSMAN, Z. Chitosan-based electrolyte for secondary lithium cells. **Journal of Materials Science**. v. 36, p. 791– 793, 2001.
- [4] - 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
- [5] - 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.
- [6] – YAHYA, M.Z.A.; AROF, A.K. Effect of oleic acid plasticizer on chitosan–lithium acetate solid polymer electrolytes. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 897–902, 2003.
- [7] - MAJID, S.R.; AROF, A.K. Electrical behavior of proton-conducting chitosan-phosphoric acid-based electrolytes. **Physica B**, v. 390, p. 209–215, 2007.
- [8] - NG, L.S.; MOHAMAD, A.A.. Protonic battery based on a plasticized chitosan-NH₄NO₃ solid polymer electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 163, p. 382–385, 2006.
- [9] - RODRIGUES, D. **Influência da umidade nas medidas de condutividade iônica de eletrólitos sólidos poliméricos obtidos de amido plastificado**. 2003, 101p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [10] – RAPHAEL, E. **Preparo e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir de amido de mandioca nativo e modificado (amido acetilado e amido oxidado e acetilado)**. São Carlos, 2006. 110p. Dissertação de mestrado - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [11] - REGIANI, A.M. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Polissacarídeos: Síntese e Caracterização**. São Carlos, 2000. 161p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- [12] - MARTINS, F.R. **Determinação das estruturas cristalinas e moleculares por difração de raios-x de compostos contendo cobre.** São Carlos, 2001. 83p. Dissertação (Mestrado)–Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [13] - CULLITY, B.D. Elements of X-ray diffraction. **Reading, Addison–Wesley**, 1978. 555p.
- [14] - WHITE, J. R.; THOMAS, E. L. Advances in SEM of Polymers. **Rubber Chemistry and Technology**, v.57, p.458, 1984.
- [15] - DRAGUNSKI, D.C.; PAWLICKA, A. Preparation and characterization of starch grafted with toluene poly (propylene oxide) diisocyanate. **Materials Research**, v.4, n.2, p. 77-81, 2001.
- [16] - LUCAS, F.E.; SOARES, G.B.; MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro, **e-papers**, p. 213-284, 2001.
- [17] - LI, J.; REVOL, J.-F.; MARCHESSAULT, R.H. Effect of degree of deacetylation of chitin on the properties of chitin crystallites. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 65, n. 2, p. 373-380, 1997.
- [18]- ALEXANDER, L.E. - “Degree of Crystallinity of Polymers”, *in*: X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, cap. 3, John Wiley & Sons Inc., Malabar (1985).
- [19] - Hermans, P.H.; Weidinger, A. Quantitative X-Ray Investigations on the Crystallinity of Cellulose Fibers. A Background Analysis. **Journal of Applied Physics**. V. 19, p. 491-506, 1948.
- [20] -.FOCHER, B.; BELTRAME, P. L.; NAGGI, A.; TORRI, G. **Carbohydrate Polymers**. v. 12, p. 405, 1990.
- [21] – WILLARD, H., MERRITT, J.L., DEAN, J. Análise Instrumental. 2 ed., Lisboa, Fundação Calauste Gulbenkian,. 986p, 1974.
- [22] - CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. Análise Instrumental. Rio de Janeiro, Interciência, . p. 3-54, 2000.
- [23] - DOMSZY, J.G.; ROBERTS, G.A.F. Evaluation of infrared spectroscopic techniques for analysing chitosan. **Makromolekulare Chemie**,v.186, p. 1671–1677, 2003.
- [24] – FOCHER, B.; NAGGI, A.; TORRI, G.; COSANI, A.; TERBOJEVICH, M. Structural differences between chitin polymorphs and their precipitates from solutions- evidence from CP-MAS ¹³CNMR, FT-IR and FT-Raman spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 17, p. 97–102, 1992.

- [25] - MIYA, M.; IWAMOTO, R.; YOSHIKAWA, S.; MIMA, S. I.R. spectroscopic determination of CONH content in highly deacetylated chitosan *Journal Biological Macromolecules*, v. 2, p. 323–324, 1980.
- [26] - BRUGNEROTTO, J.; LIZARDI, J.; GOYCOOLEA, F.M.; ARGUELLES-MONAL, W.; DESBRIERES, J.; RINAUDO, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, v, 42, p. 3559–3580, 2001.
- [27] - TIRKISTANI, F.A.A. Thermal analysis of some chitosan schiff bases. *Polymer Degradation and Stability*, v.60, p. 67–70, 1998.
- [28] - MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems**. Nova York, John Wiley, 346p, (1987).
- [29] - MACDONALD, J.R. Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems. Nova York, John Wiley. p. 27-79, (1987).
- [30] - SONG Y., JANE J. Characterization of barley starches of waxy, normal, and high amylose varieties. *Carbohydrate Polymers*, v. 41, p. 365-377, 2000.
- [31]- NOBLE, L.; GRAY, A.I.; SADIQ, L.; UCHEGBU, I.F. A non-covalently cross-linked chitosan based hydrogel. *International Journal of Pharmaceutics*, v.192, p. 173-182, 1999.
- [32] - BRUSE, P. G. **Electrical measurements on polymer electrolytes. In: Polymer Electrolytes Reviews**. London, Elsevier Applied Science, p. 237-274, (1987).
- [33] - GOY, R.C.. **Materiais poliméricos para descontaminação de meios aquosos: estudo de obtenção de Quitosana entrecruzada e de sua capacidade de adsorver íons Cr²⁺**. São Carlos, 2002. 98p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [34] - 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.
- [35] - PARIS, M.; BIZOT, H.; EMERY, J.; BUZARÉ, J.Y.; BULÉON, A. Crystallinity and structuring role of water in native and recrystallized starches by ¹³C CP-MAS NMR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, v. 39, p. 327-339, 1999.
- [36] - SILVA, V.P.R.; CALIMAN, V.; SILVA, G.G. Polímeros com Condutividade Iônica: Desafios Fundamentais e Potencial Tecnológico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 249-255, 2005.

3– RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – Medidas de Condutividade Iônica dos ESPs à Base de Quitosana

Os biopolímeros são compostos orgânicos promissores para o desenvolvimento de ESPs, que podem ser aplicados em dispositivos eletrocromáticos, se obtiverem condutividade acima de 10^{-5} S.cm⁻¹. Nos nossos laboratórios são desenvolvidos diversos ESPs, à base de gelatina, celulose, amido e agora também com a Quitosana ^(1,2). Esses últimos têm em sua estrutura polímeros naturais, polissacahrídeo, que contêm grupos hidroxila (OH) e grupos amina (NH₂). Esses por sua vez possuem pares de elétrons livres, e por isso podem complexar os íons de sais alcalinos resultando em boa condutividade iônica entre 10^{-5} Scm⁻¹ e 10^{-4} Scm⁻¹ a temperatura ambiente, e com a elevação da temperatura chegando a 10^{-3} Scm⁻¹ ^(3,4). Além do biopolímero os ESPs contêm os plastificantes e espécies móveis na forma de ácidos diluídos ou sais de lítio. Portanto no presente trabalho os eletrólitos poliméricos a base de Quitosana foram estudadas levando em conta diferentes quantidades de plastificantes i.e. glicerol, Etileno Glicol e sorbitol ^(1,2) introduzidos na sua fórmula. O Plastificante foi adicionado para melhorar as propriedades mecânicas do filme e melhorar a dissolução do sal, LiCF₃SO₃. Este sal adicionado faz com que aumente número de portadores de carga, melhorando a condutividade até um valor limite de sal ^(4,5). Por outro lado a concentração do ácido clorídrico (HCl) foi um dos fatores mais importantes para obtenção dos ESPs, pois a Quitosana é solúvel em meio ácido somente para grau de desacetilação (GD) maior que 50%, abaixo do qual torna – se insolúvel. Este problema ocorre porque a Quitosana representada na

Figura 1.1.1 é um copolímero da quitina, desta forma se o grau de desacetilação for menor que 50 % deve ser chamada de quitina sendo muito pouco solúvel em meio ácido, mesmo com pH abaixo de 3, o que também pode ser um problema, devido a ocorrência das reações de hidrólise do copolímero. Mas para os ESPs à base da Quitosana, após testes, conseguimos encontrar uma Quitosana de boa qualidade, da Aldrich com GD de 70 %, valor encontrado no laboratório por potenciometria, discutido nas sessões posteriores ⁽⁶⁾.

Como está se tratando de ESPs semicristalinos, os portadores de carga podem se deslocar ao longo do volume da molécula (condução intramolecular), saltar de uma molécula para outra (condução intermolecular) ou saltar entre regiões amorfas e cristalinas (condução interfacial). Desta forma sob campo elétrico alternado pode-se, realizar uma análise espectroscópica dos mecanismos de condução variando a frequência do campo elétrico aplicado. Portanto, a técnica de medida da corrente alternada ou Espectroscopia de Impedância Complexa é um método adequado ao estudo das propriedades de condução iônica.

As medidas foram feitas no intervalo de frequência entre 10 a 10⁶ Hz, com intuito de se obter os valores de condutividade iônica dos filmes. A seguir estão sendo mostrados dois espectros característicos que foram obtidos durante as análises dos filmes de Quitosana plastificada com glicerol, nas diferentes temperaturas².

Para calcular a resistência do eletrólito contendo 26 % de glicerol a 25 °C, foi obtido do intercepto do ajuste das duas partes do semicírculo eixo x ou real (Z'), e a parte capacitiva tendendo a zero, eixo y, representando a parte resistiva da amostra. Este ESP com baixa porcentagem de plastificante e a temperatura ambiente, possui

alta resistência, conseqüentemente baixa condutividade. Para a amostra em questão, representada na Figura 3.1.1 obteve-se um valor de resistência igual a:

$$R = 3,27 \cdot 10^4 \Omega;$$

Tendo a área da amostra $s = 1,77 \text{ cm}^2$; e

a espessura de $l = 0,014 \text{ cm}$;

o valor da condutividade iônica encontrado utilizando a equação (2.13) é:

$$\sigma = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1} \text{ ou } 1,9 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1};$$

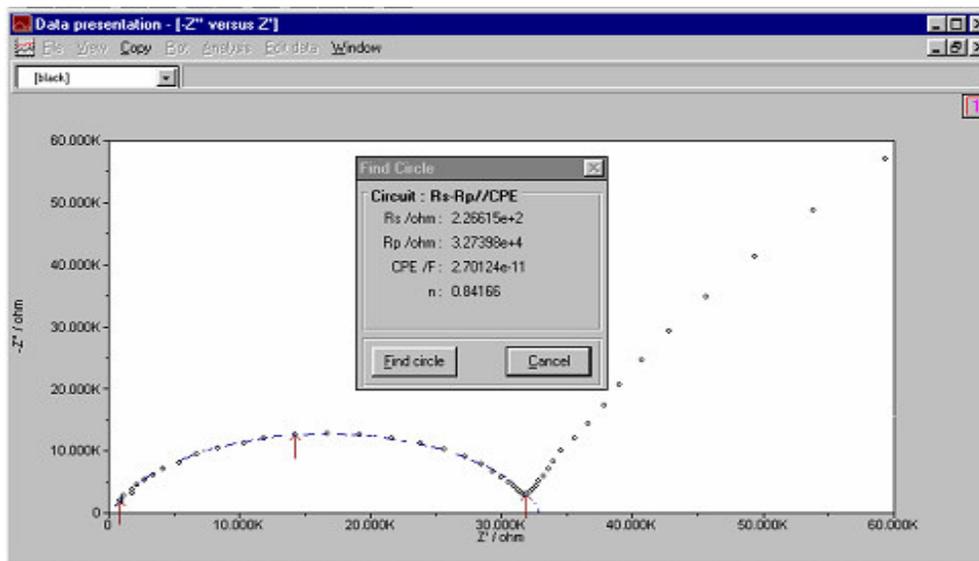


Figura 3.1.1 - Ajuste da curva do plano complexo de Nyquist para o ESP à base de Quitosana com 26 % de glicerol e $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para o aumento da quantidade de plastificante e também da temperatura, ocorre uma mudança significativa no espectro de impedância eletroquímica como pode ser observado na Figura 3.1.2. Ocorre o desaparecimento do semicírculo, referente à parte resistiva do eletrólito, desta forma, o cálculo é feito pela

extrapolação da parte capacitiva, eixo y ou Z'' , interceptando o eixo real x ou Z' , em um valor menor do que em relação ao eletrólito com uma quantidade menor de plastificante. Este resultado revela uma diminuição da resistência do polímero com o aumento da quantidade de plastificante e temperatura, e conseqüentemente um aumento da condutividade desta amostra em relação à amostra anterior.

O cálculo da condutividade iônica para este caso é semelhante ao demonstrado antes, onde a resistência do ESP é então;

$$R = 9,17 \Omega;$$

e com a área da amostra $s = 1,77 \text{ cm}^2$ e

a espessura de $l = 0,024 \text{ cm}$;

o valor da condutividade iônica encontrado, utilizando a equação (2.13) é:

$$\sigma = 1,51 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1} \text{ ou } 1,51 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1};$$

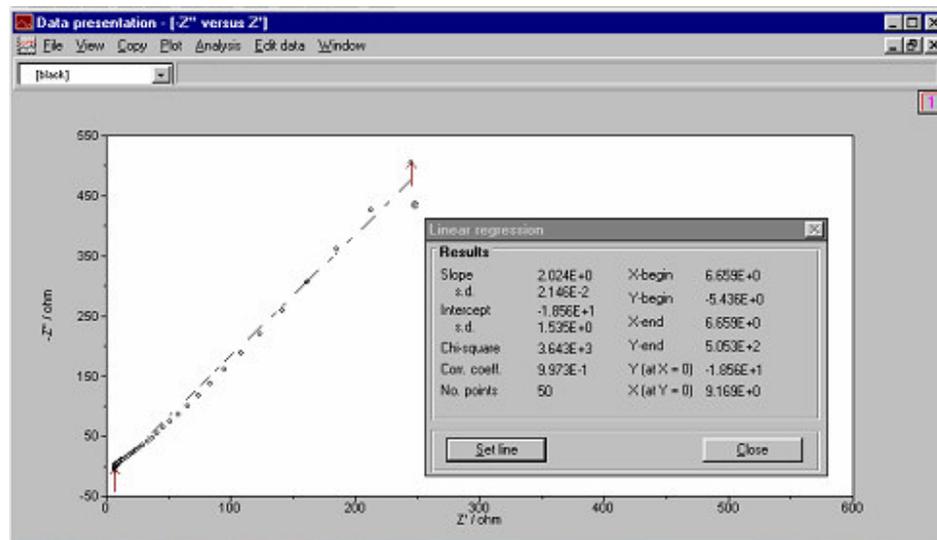


Figura 3.1.2 – Ajuste da curva do plano complexo de Nyquist para o ESP a base de Quitosana com 59 % de glicerol e $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl a temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nas próximas sessões será discutida a influência do plastificante, do ácido clorídrico como condutor de prótons e também a influência do sal LiCF_3SO_3 nos ESPs⁽¹⁻⁶⁾.

3.2 - ESPs contendo diferentes plastificantes; Escolha do plastificante

O objetivo principal deste estudo foi à obtenção de eletrólitos sólidos poliméricos a partir da Quitosana que é um polissacarídeo biodegradável. Ela possui em sua estrutura grupos polares amina NH_2 , hidroxila OH e éter C-O-C , que podem atuar como doadores de elétrons, sendo que os grupos amino, durante a sua solubilização em meio ácido são protonados formando ESPs protônicos. Mas isto não é suficiente para o filme apresentar boa condutividade iônica.

Para que o filme seja aderente e tenha boas propriedades mecânicas, como; flexibilidade e transparência foram obtidos e caracterizados os ESPs com diferentes plastificantes, tais como; Glicerol, Sorbitol e Etileno Glicol, com a percentagem (%) em massa de plastificante de 0,0 26, 42, 52, 59, 64, 68%, em relação à massa da Quitosana. A Figura 3.2.1, abaixo, mostra a relação de condutividade iônica em função do plastificante e sua quantidade dos diferentes ESPs.

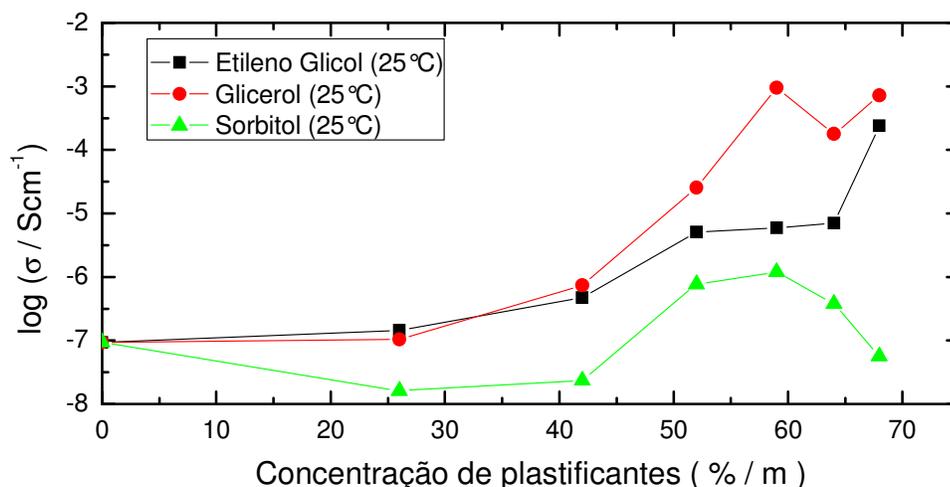


Figura 3.2.1 - Medidas do log da condutividade em função da concentração de Sorbitol, Etileno Glicol e Glicerol para os filmes com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl e $0,55 \text{ g}$ de Quitosana.

Nesta figura observa-se aumento dos valores da condutividade com o aumento do teor de plastificante, até um valor limite de plastificante, onde a condutividade começa diminuir. A exceção foram às amostras plastificadas com EG, onde observa-se o aumento da condutividade constante, entretanto acima de 68% de plastificante na amostra, não foi possível obter um filme com boas propriedades mecânicas, não sendo possível fazer a medida.

A Figura 3.2.1 mostra que a adição de 68% de plastificante (EG) proporcionou, à temperatura ambiente, aumento nos valores da condutividade de $9,2 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ (amostra sem plastificante) para $2,4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ (amostra com plastificante), com uma diferença nos valores de 4 ordens de magnitude. O plastificante Glicerol (59%) também proporcionou um aumento em 4 ordens de magnitude, i.e. até os valores da condutividade de $9,54 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. Quase nenhum efeito foi observado para as amostras plastificadas com Sorbitol onde o máximo nos

valores da condutividade foi de $1,2 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ em torno de uma ordem de grandeza. Essas condutividades competem com os valores encontrados nas referências pesquisadas, especialmente com os ESPs plastificados com Carbonato de Etileno e Carbonato de Propileno, onde a condutividade apresentada é na ordem de 10^{-4} e 10^{-5} Scm^{-1} (6,9,11).

O aumento da condutividade e a melhoria nas propriedades mecânicas podem ser explicados, através de fatores relacionados às forças intermoleculares do plastificante, que interage, separando as cadeias poliméricas da Quitosana. Isso porque são moléculas pequenas, com propriedades hidrofílicas, grupos hidroxilas (-OH), que interagem facilmente com os grupos $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ e $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ da Quitosana ⁷. Nos ESPs sem a adição de plastificante, há interações intermoleculares, Quitosana – Quitosana, que são interações do tipo dipolo-dipolo, interação de hidrogênio ou interações hidrofílicas, forças de Van der Waals e interações hidrofóbicas. Todas estas interações são inter cadeias, promovendo o aumento da rigidez do sistema e conseqüentemente dificultando o movimento das cadeias poliméricas, e com isso a passagem dos íons. A adição do plastificante, portanto promove a redução das forças intermoleculares do polímero pelas moléculas do plastificante, que agem entre as cadeias do biopolímero, formando interações do tipo polímero – plastificante entre as macromoléculas, reduzindo a cristalinidade e aumentando o volume livre do mesmo. O efeito final é a diminuição da energia necessária para os movimentos das cadeias poliméricas, provocando flexibilidade dos ESP. Isso faz com que quando aplicado uma diferença de potencial (ddp) com freqüência alternada no ESP, os prótons difundem através da cadeia polimérica em maior número de portadores de carga e com velocidade maior. Outros fatores também favorecem a melhoria da condutividade, como as propriedades do plastificante, observado também na Figura

3.2.1, com a condutividade maior para o Glicerol depois o Etileno Glicol, e o Sorbitol que não teve muita variação na condutividade, em relação ao filme sem adição de plastificante.

Essas variações ocorrem provavelmente porque o glicerol possui maior constante dielétrica em relação aos outros plastificantes, Tabela 1.4.1, desta forma, pode ajudar a aumentar a dissociação dos pares iônicos, não deixando formar agregados iônicos. Assim, as atrações e repulsões eletrostáticas entre íons, (cátions e ânions), são menores levando a um abaixamento na barreira de potencial e provocando o aumento da condutividade. Isso ocorre principalmente nesses ESPs, onde o próprio solvente (HCl), é o doador de prótons, mostrado na Figura 1.5.1b, o que deixa os segmentos da cadeia polimérica na forma de policátions.

Mas isto ainda não é suficiente para explicar a baixa condutividade das amostras plastificadas com o Sorbitol. Há outros fatores que diferenciam os polióis, que foi comprovado na confecção dos ESPs. Os filmes com Glicerol e EG demonstraram - se com melhores propriedades mecânicas do que os filmes com Sorbitol. Esta diferença pode ser explicada pelas suas estruturas moleculares apresentadas na Figura 2.1.1. Os três plastificantes são polióis, no entanto, o Glicerol possui 3 hidroxilas ligadas a 3 carbonos, o Etileno Glicol 2 hidroxilas ligadas a 2 carbonos e no caso do Sorbitol, 6 hidroxilas ligadas a 6 carbonos. Por causa de tantas hidroxilas e tamanho da molécula, no caso do Sorbitol suponha-se que ele possui maior capacidade de interação com as moléculas da Quitosana, dando menor mobilidade às cadeias formadoras da matriz dos filmes, tendo como resultado os ESPs rígidos. Desta forma a energia necessária para os íons vencerem a barreira de potencial é muito alta, o que afeta a condutividade. As diferenças entre os plastificantes podem ser relacionados, também, com os seus pesos moleculares

(PM), onde os plastificantes com menores pesos moleculares promovem plastificação mais efetiva que os de maior peso molecular ^(19,20).

Na Figura 3.2.1, observa – se no caso de amostras contendo Glicerol e Sorbitol o aumento da condutividade até o valor máximo, para ambas as amostras em torno de 59%, começando a diminuir logo após esse máximo, devido ao excesso de plastificante. As grandes quantidades de plastificante favorecem maior interação plastificante - plastificante do que Quitosana - plastificante, promovendo a desestruturação do eletrólito e dificultando o transporte iônico, através de aumento da Tg dos ESPs, o que será explicado adiante nas medidas de Análise Térmica por Calometria Diferencial de Varredura (DSC).

Após as análises das variações da condutividade em função do teor de plastificante, e como doador de prótons o HCl ($0,048 \text{ molL}^{-1}$), os resultados mostraram que o melhor eletrólito a temperatura ambiente foi a amostra plastificada com 59% de Glicerol, seguida pela amostra plastificada com o 68% de EG e por ultimo a amostra plastificada com 59% de Sorbitol.

Escolhidas as amostras as mesmas foram submetidas às análises de condutividade iônica em função da temperatura. Os resultados destas análises foram apresentados como logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura (Figura 3.2.2, Figura 3.2.3 e Figura 3.2.4) permitindo, desta maneira, avaliar a forma com que as espécies móveis (íons), migram na matriz polimérica ⁽⁹⁾.

A Figura 3.2.2 mostra os resultados destas análises para as amostras de ESPs contendo diferentes quantidades de plastificantes. Novamente a amostra com 59% de Glicerol, mostrou melhores valores de condutividade iônica onde a condutividade é $9,54 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente e aumenta linearmente para $2,45 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a 80°C .

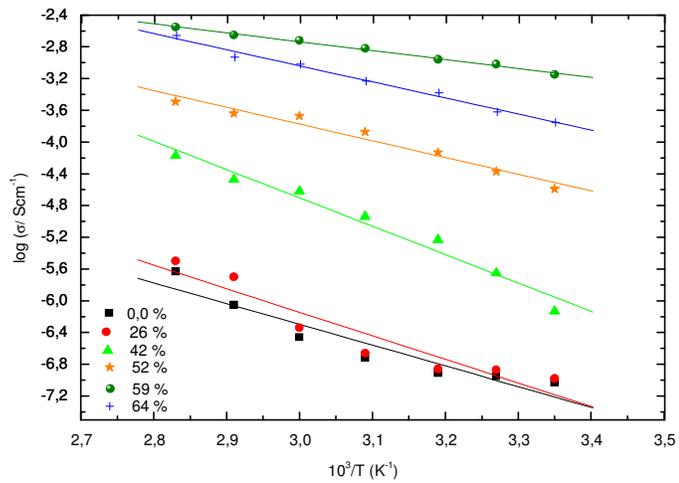


Figura 3.2.2 - log da condutividade em função do inverso da temperatura, para amostras de Quitosana plastificadas com Glicerol nas concentrações de 0,0 a 64 % e concentração de HCl de 0,048 molL⁻¹.

Para as amostras plastificadas com 26 a 68% de Etileno Glicol, Figura 3.2.3, abaixo, a melhor amostra de ESP foi com 68% de plastificante, onde a condutividade iônica foi de $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente e $1,04 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a 80°C.

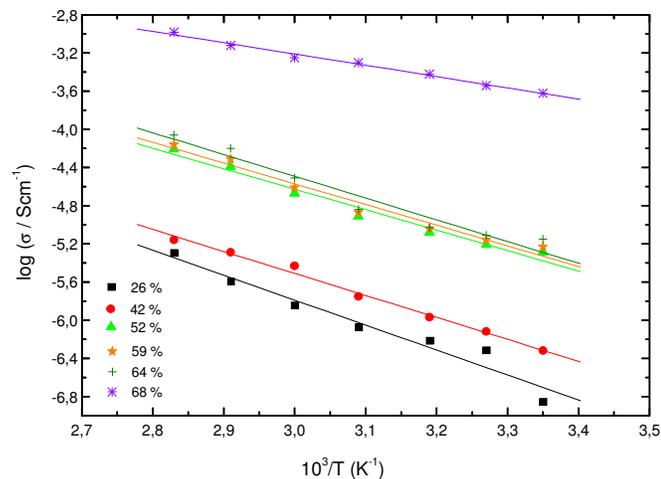


Figura 3.2.3 - log da condutividade em função do inverso da temperatura, para amostras de Quitosana plastificadas com EG nas concentrações de 26 a 68 % e concentração de HCl de 0,048 mol.L⁻¹.

As amostras contendo 59% de Sorbitol apresentaram o melhor valor de condutividade sendo $1,2 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente e $4 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ a 80°C .

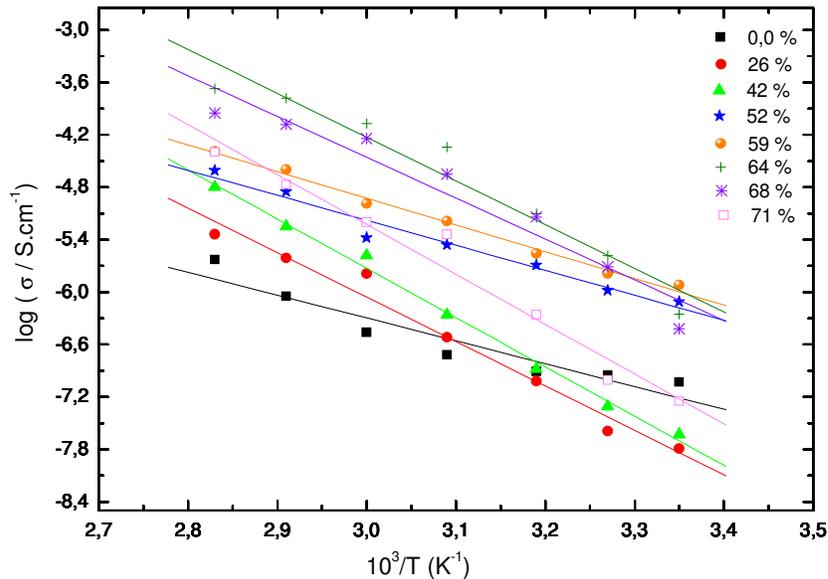


Figura 3.2.4 - log da condutividade em função do inverso da temperatura, para amostras de Quitosana plastificada com Sorbitol nas de 0,0 a 71% e concentração de HCl de $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os dados das Figura 3.2.2, Figura 3.2.3 e Figura 3.2.4, mostram que a condutividade aumenta linearmente em função do aumento da temperatura, na matriz polimérica. Portanto o modelo da condutividade para este tipo de amostras pode ser descrito como sendo do tipo Arrhenius, representado na equação 3.1^(13 - 17). O modelo em questão propõe que os portadores de carga quando estimulados térmicamente, saltam as barreiras de potencial de um sítio de complexação até outro sítio, preferencialmente no sentido do campo elétrico aplicado, gerando a corrente elétrica. Este é um modelo de saltos entre os sítios de solvatação em todo volume do polímero e geralmente ocorre para estruturas poliméricas desordenadas.

Entretanto, não pode ser excluída também a hipótese de que os íons possam deslocar-se ao longo da molécula (condução intramolecular), saltar de uma molécula para outra (condução intermolecular), ou ainda saltar entre regiões amorfas e cristalinas (condução interfacial) ⁽²⁴⁾. Esses três mecanismos de condução iônica ou protônica para os ESPs estudados, estão relacionados as estruturas semicristalinas, caso que ocorre com os ESPs a base de Quitosana, justificado nas medidas de Raios - X .

A equação que representa o modelo de Arrhenius é a seguinte:

$$\text{Log } \sigma = \text{log } A + (-E_a/2,303RT) \quad (3.1)$$

onde a constante **A** é um fator pré – exponencial independente da temperatura, e proporcional ao número de portadores iônicos; **E_a** é a energia de ativação aparente, **R** a constante dos gases.

Como o modelo de Arrhenius é o que melhor se ajusta aos ESPs a base de Quitosana, o mesmo foi utilizado para determinação da energia de ativação (**E_a**) do processo de transporte iônico ⁽¹⁴⁾. As Figura 3.2.5 e Figura 3.2.6, mostram resultados do log da condutividade juntamente com os da energia de ativação em função da razão dos plastificantes. Podemos observar por meio destas figuras que para maiores valores de condutividade encontram-se os menores valores de energia de ativação o que significa que a adição de plastificante a Quitosana facilita a mobilidade dos íons, através dos saltos entre os sítios de solvatação com maior velocidade ⁽⁵⁾.

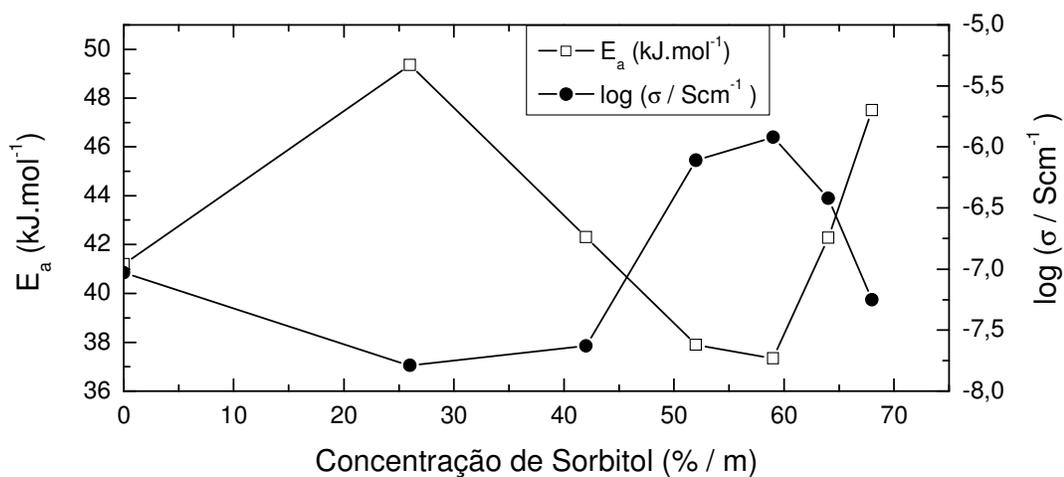


Figura 3.2.5 – Variação da energia de ativação, E_a , e do log condutividade σ , a temperatura ambiente em função da concentração de Sorbitol e concentração de HCl de 0,048 mol.L⁻¹.

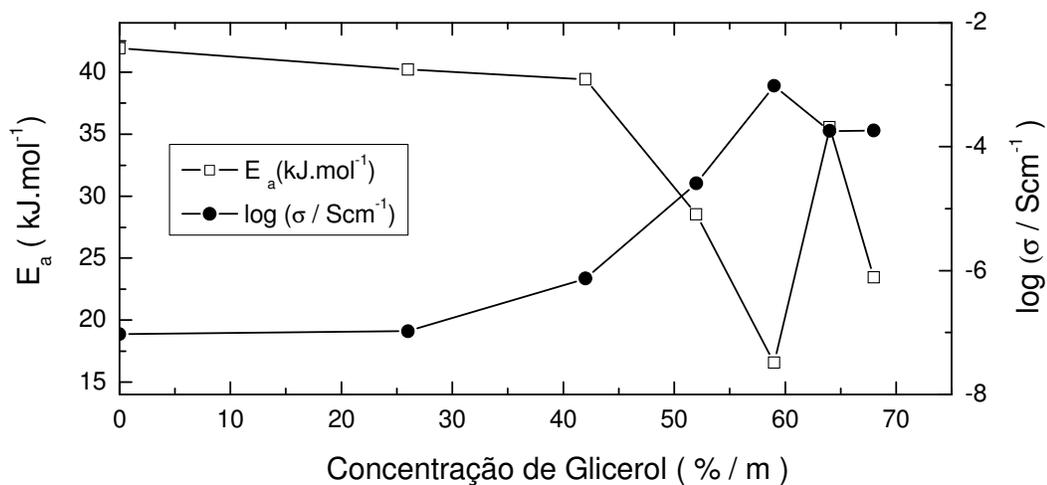


Figura 3.2.6 – Variação da energia de ativação, E_a , e do log condutividade σ , a temperatura ambiente em função da concentração de Glicerol e concentração de HCl de 0,048 mol.L⁻¹.

Os resultados mostrados na Figura 3.2.5 revelam que as amostras de SPEs a base de Quitosana e contendo 26% de Sorbitol, apresentam a E_a de $49,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a condutividade de $1,65 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ sendo que as amostras plastificadas com 59% apresentaram maior condutividade iônica, i.e., de $1,23 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ e a menor energia de ativação, $37,34 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Para o ESPs sem a adição de plastificante, Figura 3.2.5, Figura 3.2.6 e Figura 3.2.7 os valores de E_a encontrados foram maiores que 40 kJ mol^{-1} e condutividades iônicas de ordem de 10^{-8} Scm^{-1} . Como pode ser observado nestas figuras a adição de plastificante promoveu o aumento nos valores de condutividade iônica, onde as amostras contendo 59 % de Glicerol (Figura 3.2.6) apresentaram $E_a=16,55 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a condutividade iônica de $9,54 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. No caso de utilização de Etileno Glicol como palstificante, na concentração de 68 % a E_a foi de $20,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a condutividade iônica de $2,39 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ (Figura 3.2.7).

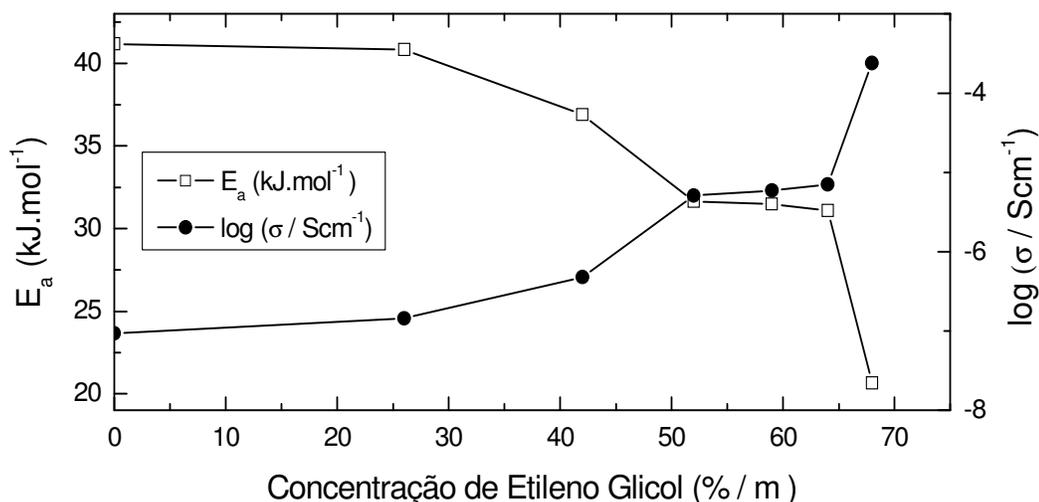


Figura 3.2.7 – Variação da energia de ativação, E_a , e do log da condutividade (σ), a temperatura ambiente em função da concentração de Etileno Glicol e concentração de HCl de $0,048 \text{ molL}^{-1}$.

Todos os ESPs desenvolvidos com a incorporação de Glicerol, Etileno Glicol e Sorbitol, possuem boas propriedades mecânicas, não sendo feitas medidas de eletrólitos na forma de gel e com alta viscosidade, pois estes filmes possuem alta concentração de água, o que mascara o potencial de condução da Quitosana, tanto condutor de prótons, quanto de íons Li^+ , resultados abordados nas próximas sessões.

3.3 - ESPs a base de Quitosana plastificada com Glicerol com diferentes concentrações de ácido clorídrico (HCl).

Os ESPs a base de Quitosana foram preparados com várias concentrações de HCl, para encontrar melhor concentração do ácido clorídrico, onde o eletrólito tenha boas propriedades mecânicas e condutividade acima de 10^{-5} Scm^{-1} .

Nas referências consultadas, os ESPs desenvolvidos e caracterizados utilizam como solvente ácido acético ^(8 - 10), apresentando os valores das condutividades iônicas na ordem de 10^{-4} Scm^{-1} a temperatura ambiente.

A Figura 3.3.1 mostra a variação da condutividade com o aumento da concentração de HCl (0,025; 0,032; 0,048; 0,065; 0,081 e 0,114 mol.L⁻¹), para amostra de Quitosana plastificada com 59 % de Glicerol, Este foi o melhor plastificante e proporcionou obtenção de ESPs com melhores condutividades e propriedades mecânicas. A presença do ácido proporciona a condutividade protônica onde observa-se um aumento linear até um valor máximo, após qual a condutividade começa a decrescer. Desta maneira o ESP com 0,025 mol.L⁻¹ de HCl apresentou a condutividade iônica de $1,44 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, chegando a $9,54 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ para a amostra contendo 0,048 mol.L⁻¹, e diminuindo para amostra contendo $6,69 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ 0,114 mol.L⁻¹.

A adição de ácido clorídrico promove a protonação dos grupos $-NH_2$ da Quitosana, deixando na forma de Quitosana - NH_3^+ , i.e. formando um polieletrólito catiônico, que faz com que ocorra a difusão iônica por toda cadeia polimérica. Mas além de protonar grupos amino, o ácido doa prótons para água (H_2O), formando prótons H_3O^+ ou $H_5O_2^+$, que provavelmente ajudam na condução protônica. Quando adicionado maiores concentrações do ácido clorídrico, há um aumento do número de portadores de carga (n), com proporcional aumento da condutividade, até um valor limite. A Equação 3.1 mostra esta relação:

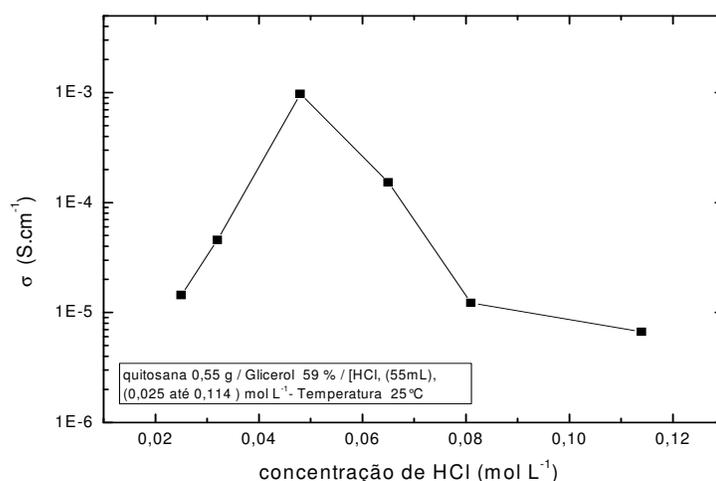


Figura 3.3.1 – Variação do log da condutividade em função da concentração de HCl (0,025 a 0,114 mol.L⁻¹) dos ESPs a base de Quitosana plastificada com 59% de Glicerol, a temperatura ambiente.

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (3.2)$$

onde n é o número de portadores, μ - mobilidade e q é a carga dos íon.

Pela Equação 3.2, o aumento do número de portadores aumentaria sempre a condutividade, mas isto não acontece, pois quando adicionado concentrações

elevadas do ácido (0,081 e 0,114 mol.L⁻¹), ocorre rompimento das ligações glicosídicas devido as reações de hidrólise das cadeias poliméricas da Quitosana, desestruturando desta maneira os ESPs. Isso leva a alteração das propriedades mecânicas deixando as amostras mais maleáveis (moles), menos transparentes, com diminuição de propriedades filmógenas e aumento das propriedades de absorção de muita água, i.e. acima de 0,081 mol.L⁻¹. As concentrações de ácido superiores a 0,114 mol.L⁻¹ não permitem a formação de filmes.

O aumento de H⁺ nas amostras estudadas contribuem para formação de agregados iônicos ou pares iônicos, devido a interação dos íons entre si, e também com o próprio plastificante Glicerol que tem em sua cadeia os grupos hidroxila (OH) aumentando a cristalinidade e a Tg dos ESPs formados.

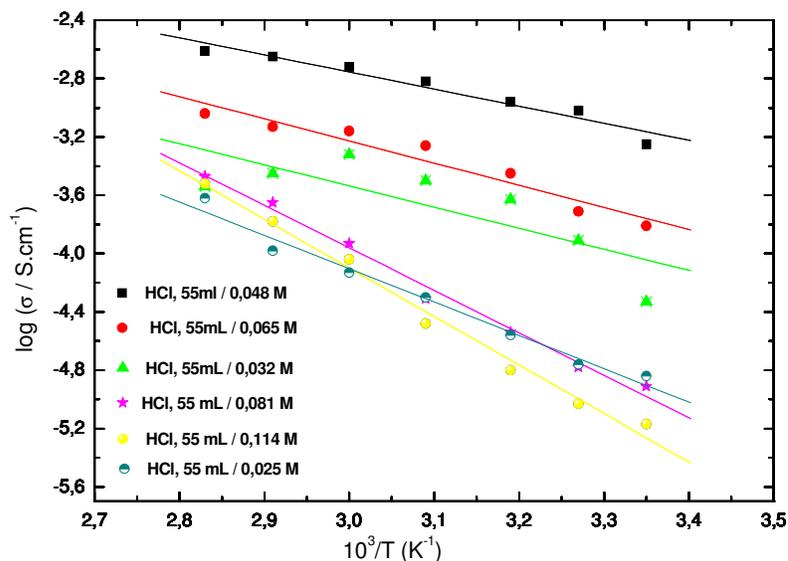


Figura 3.3.2 - log da condutividade em função do inverso da temperatura, para os ESPs a base de Quitosana com diferentes concentrações de HCl e 59 % de Glicerol.

Os gráficos da condutividade em função da temperatura, para os filmes de Quitosana com 59 % de Glicerol e várias concentrações de HCl, estão apresentados na Figura 3.3.2. Nesta figura pode ser observado que para todas as amostras analisadas há um aumento das condutividades iônicas com o aumento da temperatura. Por exemplo, para a amostra com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl a condutividade passou de $9,54 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a 25°C para $2,45 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a 80°C , e a amostra com $0,025 \text{ molL}^{-1}$ de HCl passou de $1,44 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ a 25°C para $2,4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a 80°C . Esses fatores não podem ser justificados pela quantidade de plastificante, pois é fixo, mas pode ser explicado por efeitos térmicos, com o aumento da temperatura, há aumento da energia cinética dos sítios de solvatação, que estão ligados covalentemente na cadeia polimérica, enfraquecendo essas ligações, desta forma, os íons passam de um sítio de solvatação ao outro com uma mobilidade mais efetiva. O auxílio da movimentação dos segmentos poliméricos, também é um fator importante no transporte iônico.

A Figura 3.3.2 mostra também uma boa concordância entre os dados experimentais com a equação de Arrhenius (equação 3.1) e com os artigos publicados por A.K. Arof⁽⁴⁻⁹⁾, quando utilizado a equação de Arrhenius.

Como, para que os íons possam saltar de um sitio de solvatação ao outro, precisam receber energia térmica suficiente (energia de ativação), para romperem suas barreiras de energia e se deslocarem, assistido pelas cadeias poliméricas que colaboram para condução iônica.

A Figura 3.3.3 mostra os valores da energia de ativação aparente e da condutividade iônica em função de diferentes concentrações de HCl ($0,025$ a $0,114 \text{ mol.L}^{-1}$) nas amostras de ESPs a base de Quitosana plastificada com 59% de Glicerol.

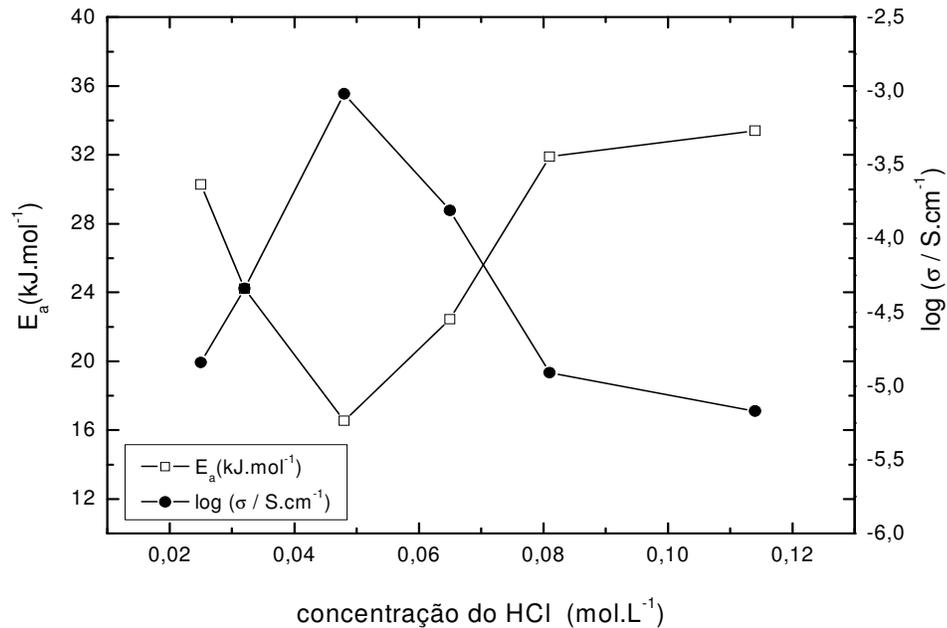


Figura 3.3.3 – Variação da energia de ativação, E_a e do log da condutividade, a temperatura ambiente em função da concentração de ácido clorídrico (HCl) para as amostras de ESPs a base de Quitosana plastificada com 59% de Glicerol.

A Figura 3.3.3 mostra que as amostras de SPEs contendo $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl apresentam a condutividade de $1,44 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, e a energia de ativação de $30,28 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os valores de condutividade iônica para as amostras contendo $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$, é de $9,54 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ e a energia de ativação de $16,55 \text{ kJ mol}^{-1}$. A menor condutividade observada de $6,7 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ foi para as amostras com a maior concentração de ácido clorídrico, i.e de $0,114 \text{ mol.L}^{-1}$. Os valores da energia de ativação para estas amostras foi de $33,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Desta forma o aumento do HCl contribuiu para o aumento de portadores iônicos, até um valor limite, após qual houve provavelmente a formação de agregados iônicos ou pares iônicos, A interação dos íons entre si, e também com o próprio plastificante Glicerol que tem

em sua estrutura as hidroxilas (OH), provocam enrijecimento das cadeias e com isso o aumento da cristalinidade e da Tg do ESPs, ou seja, há perda de mobilidade dos íons. Então quanto maior a barreira de potencial para o transporte iônico, mais energia é necessária para mobilidade iônica, tendo como resultado menores condutividades. Na Figura 3.3.3, está explícito, que quando a energia de ativação é baixa, a condutividade é alta.

3.4 - ESPs a base de Quitosana plastificada com Glicerol e com diferentes quantidades de LiCF_3SO_3

Para confirmar o potencial que os ESPs a base de Quitosana tem em conduzir íons, foi utilizado varias condições, como variação de quantidade de plastificantes, variação da concentração do ácido clorídrico como condutor protônico. Mas ainda deve – se confirmar a influência do sal de lítio.

O sal utilizado foi o trifluoro metano sulfonato de lítio, LiCF_3SO_3 , sal de lítio com baixa energia reticular, desta forma a energia de solvatação do polímero com o Li^+ é maior, facilitando o rompimento da ligação do sal, para formação dos íons⁽²¹⁾.

Para obtenção destes ESPs foi utilizado o Glicerol na concentração de 48%, devido a dificuldade de obtenção de filmes e seu manuseio. Isso por causa das propriedades higroscópicas tanto do Glicerol, quanto do sal o que levava ao aumento de massa das amostras assim como seu aspecto físico, passando de estado sólido para o gel. As amostras foram preparadas com diferentes quantidades de sal de lítio, i.e 0,0; 2,5; 5,0; 9,3; 13; 15; 26; e 33% em massa da blenda, com quantidade menor de Glicerol 48%. Os resultados das análises de condutividade iônica destas amostras estão mostradas na Figura 3.4.1 - **Medidas da**

condutividade em função da razão em % em massa do sal LiCF_3SO_3 para ESPs contendo 48% de Glicerol, $0,048 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl.

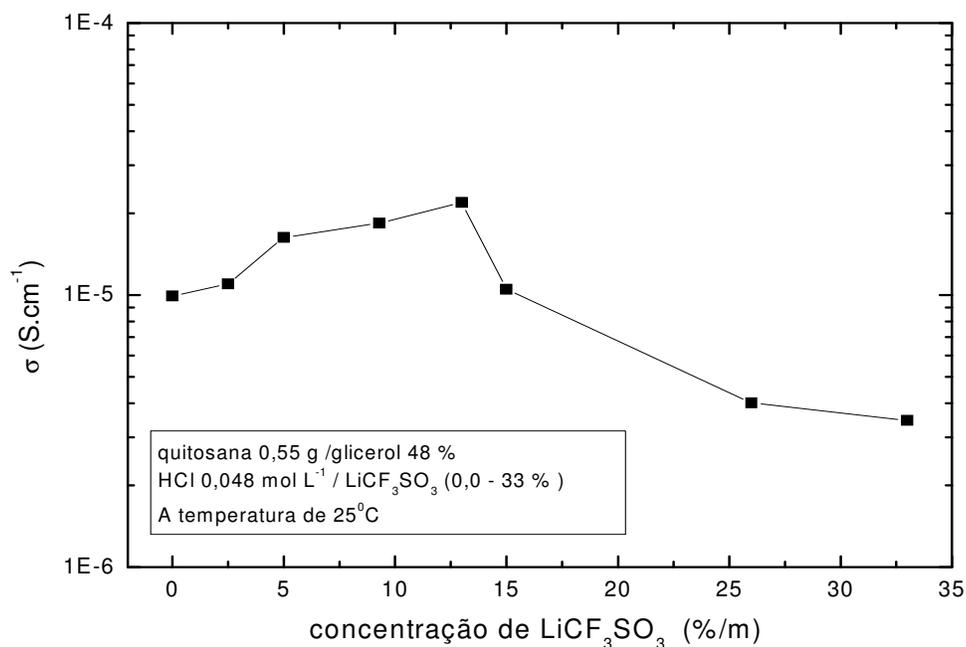


Figura 3.4.1 - Medidas da condutividade em função da razão em % em massa do sal LiCF_3SO_3 para ESPs contendo 48% de Glicerol, $0,048 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl.

Analisando a Figura 3.4.1 foi constatado que o aumento da quantidade de sal promove aumento dos valores de condutividade de $9,91 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ para filme com 0,0% de sal até $2,19 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ para o filme com 13% de sal, onde se observa um máximo destes valores. O aumento da concentração de sal de lítio acima de 13% provoca a diminuição da condutividade como no caso da amostra com 33%, para qual o valor de σ foi de $3,46 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$. O decréscimo da σ , é provocado pelas interações do tipo íon-dipolo permanente entre o íon metálico do sal e os heteroátomos da cadeia polimérica da Quitosana, Figura 1.5.1. Como a Quitosana foi solubilizada em meio ácido, Figura 1.1.3, está com seus grupos amino

protonados na forma (NH_3^+), facilitando a interação desse grupo, com o ânion CF_3SO_3^- . Essas interações levam ao enrijecimento da cadeia e conseqüente aumento do valor da transição vítrea (T_g) ⁽²³⁾. Ainda um aumento excessivo na concentração de íons pode levar a formação de pares iônicos ou agregados. Tendo menor quantidade de espécies portadoras de carga para promover a condução. Essas interações do sal estão representadas, na Figura 1.5.2, para o POE, mas pode ser extrapolado para polissacarídeos ⁽²²⁾.

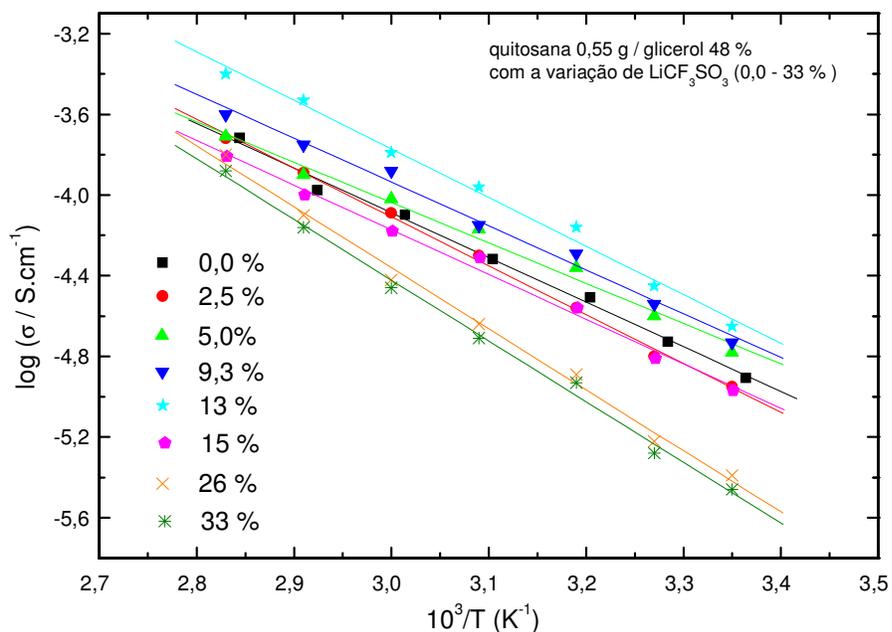


Figura 3.4.2 – Variação do log da condutividade em função da temperatura para filmes de Quitosana plastificada com 48 % de Gglicerol, 0,048 mol L⁻¹ de HCl, com várias razões do sal LiCF_3SO_3 .

Todas as amostras também foram submetidas às análises de condutividade iônica em função da temperatura. Os resultados destas análises foram apresentados como logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura (Figura

3.4.2), para poder avaliar a forma da migração das espécies (íons) na matriz polimérica. Também neste caso foi constatado que as amostras seguem uma relação, segundo o modelo Arrhenius indicando o modelo de saltos entre os sítios de solvatação, que pode ser comparado com artigos referenciados, onde os ESPs desenvolvidos têm como dopantes, os sais, como: acetato de lítio (CH_3COOLi), nitrato de amônia (NH_4NO_3), trifluoro sulfonato de lítio (LiCF_3SO_3), trifluoro sulfonato de amônia ($\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$), e outros trabalhos ⁽⁶⁻¹⁶⁾.

A Figura 3.4.2 revela também, que os valores da condutividade para a amostra com 2,5 % de sal, foram de $1,1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente e $1,9 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a 80°C . Para o filme com 13 % de sal, a condutividade foi de $2,19 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente e $4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a 80°C . A temperatura proporciona o enfraquecimento de interações plastificante– Quitosana, Li^+ - Quitosana, interações de hidrogênio do grupo NH_3^+ da Quitosana, que pode ter tanto com plastificantes, quanto com ânions. Esses fatores aumentam a T_g dos ESPs, o que será discutido nas outras sessões.

Obtendo-se o coeficiente angular das retas de ajustes lineares dos pontos experimentais da Figura 3.4.2, e sabendo-se o valor de R ($8,31441 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), pode-se determinar a energia de ativação para cada amostra, a qual é mostrada na Figura 3.4.3. Esses dados comprovando que o excesso de sal i.e. 33 %, provoca a diminuição da condutividade, comprovando o aumento da energia de ativação $34,99 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a condutividade de $1,9 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$, por fatores já explicados acima. Com 2,5 % de sal a E_a é de 31 kJ mol^{-1} , $\sigma = 1,1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, nesse caso não tem íons suficientes para transporte de carga. A amostra com 13 % de sal apresentou a mais baixa energia de ativação, i.e. de $27,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, e $\sigma = 2,19 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$. Sendo valores altos comparados com os melhores ESPs confeccionados.

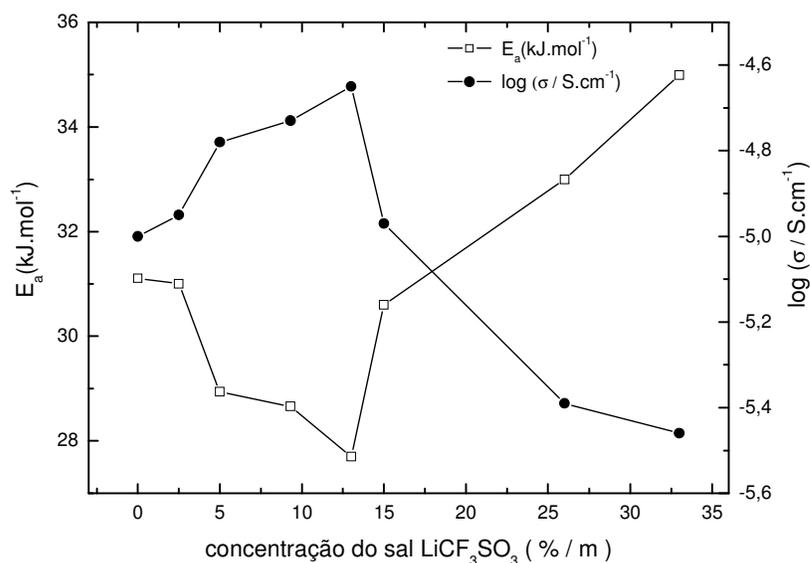


Figura 3.4.3 – Variação da energia de ativação, E_a , e do log condutividade σ , a temperatura ambiente plastificada com 48 % de Glicerol, $0,048 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, em função de várias razões do sal LiCF_3SO_3 (0,0 – 33 %).

Desta forma não é viável a produção desses ESPs, além dos problemas de absorção de água, pois o sal LiCF_3SO_3 , é muito higroscópico, e filmes com quantidades maiores de sal promoveram a diminuição da transparência dos eletrólitos.

As propriedades estruturais, morfológicas, e análise térmica, dos ESPs, estão apresentadas nas sessões seguintes.

3.5 – Caracterização espectroscópica dos ESPs

3.5.1 – Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada para caracterização do material Quitosana pura, e a Quitosana na forma de ESP (filme),

com o objetivo de se confirmar a complexação do HCl com a Quitosana que provoca protonação do grupo NH_2 .

Na Figura 3.5.1, estão apresentados dois espectros, um da Quitosana em pó e o outro o filme com a adição de HCl. Foi possível verificar a presença das seguintes bandas principais de absorção na Quitosana em pó, 1655, 1590, 1379, 1161 e 1051 cm^{-1} , que são atribuídos ao grupo acetamido ($\text{O}=\text{C} - \text{NHR}$), vibração de deformação de intensidade media N-H de amina primária, estiramento $-\text{C}-\text{O}$ do grupo alcoólico primário, ligação β -glicosídica entre os carbonos 1 e 4, banda forte e larga atribuída ao estiramento $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ do anel glicopiranosideo, respectivamente.

Para o ESP (filme) com o HCl, foram verificadas duas diferenças, nas faixas de absorção em 1630 e 1523 cm^{-1} , vibrações assimétricas e simétricas do $-\text{NH}_3^+$ respectivamente, aparecendo com adição do HCl. O desaparecimento do $-\text{NH}_2$ em 1590 cm^{-1} e o aparecimento do $-\text{NH}_3^+$ (1630 cm^{-1}) indica a protonação do grupo amino da Quitosana. O desaparecimento do grupo acetamido ($\text{O}=\text{C} - \text{NHR}$), presente na Quitina, banda de absorção em 1655 cm^{-1} , provocada com adição de ácido o aparecimento do grupo $-\text{NH}_3^+$, as outras bandas são as mesmas com intensidades parecidas ⁽⁹⁻¹⁴⁾.

Esses fatores justificam a formação dos ESPs a base Quitosana, condutores de íons protônicos, formando um complexo de Quitosana e HCl, i.e., produzindo um sal ácido- base Quitosana- $\text{NH}_3^+ \dots \dots \dots \text{Cl}^{-(8)}$.

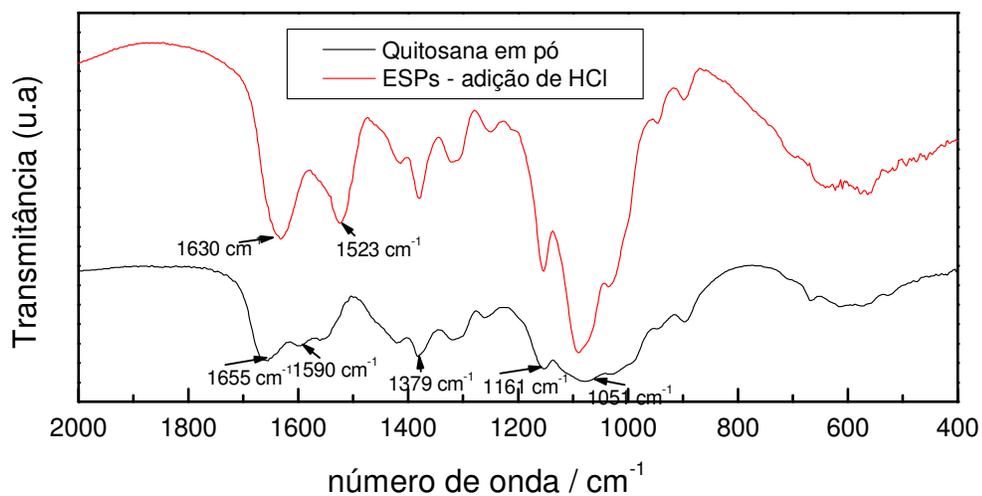


Figura 3.5.1 - Espectro do infravermelho de Quitosana pura, e ESP a base de Quitosana solubilizado com HCl 0,048 M.

3.5.2 – Transparência dos ESPs - Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV - Vis)

Para que um eletrólito sólido polimérico seja aplicado em janelas eletrocromáticas é necessário ter uma boa condutividade iônica e também transparência na região do visível. Assim na Figura 3.5.2, Figura 3.5.3 e Figura 3.5.4 estão apresentados os espectros de UV – Vis-NIR.

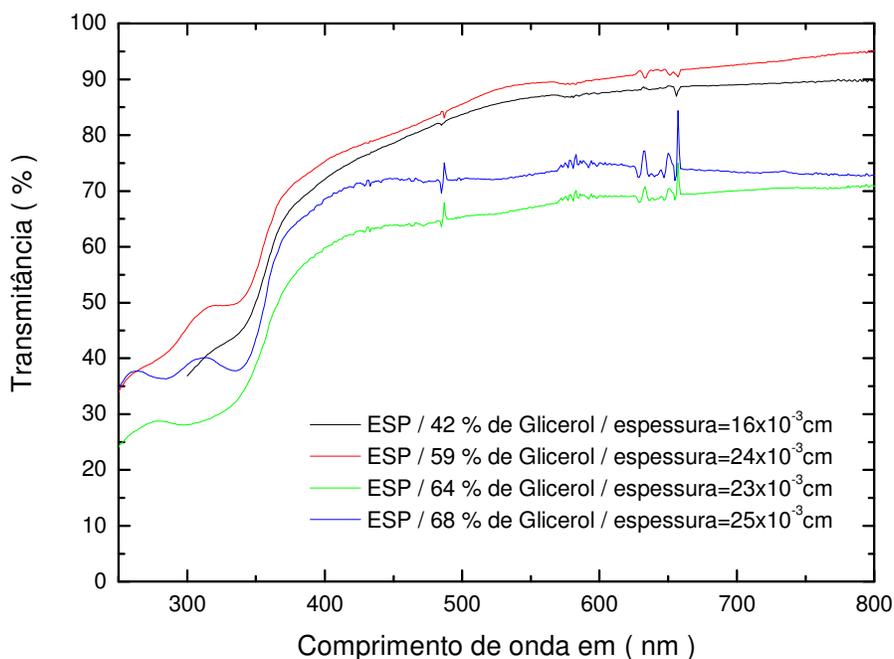


Figura 3.5.2 - Espectro de UV-Vis para filmes de Quitosana plastificada com Glicerol variando sua % em massa.

A Figura 3.5.2 mostra resultados das amostras de ESPs a base Quitosana, plastificadas com diferentes quantidade de Glicerol onde observa-se ótima transparência das amostras, com a transmitância na região visível do espectro eletromagnético, chegando a 90%, em 570 nm. O melhor resultado foi obtido para filme plastificado com 59% de glicerol o mesmo que apresentou melhor condutividade iônica. Para as outras amostras, a transparência diminui quando adicionado maiores concentrações de Glicerol. Na região do ultravioleta (200 a 400nm), os valores de transmitância diminuem com a diminuição do comprimento de onda incidente indicando que os filmes absorvem esta radiação.

Na Figura 3.5.3 abaixo estão apresentados os espectros dos ESPs com diferentes quantidades de HCl. Nesta figura observa-se que o aumento do ácido clorídrico, não afeta muito a transparência dos filmes, sendo para amostra com

0,048 molL⁻¹ de HCl a transparência foi em torno de 90% a 570 nm. Outros ESPs possuem transmitância acima de 80%, em comprimentos de onda de 500nm a 700 nm e na região do ultravioleta (200 a 400nm), os valores de transmitância diminuem quando os comprimentos de onda diminuem, confirmando que os filmes absorvem radiação.

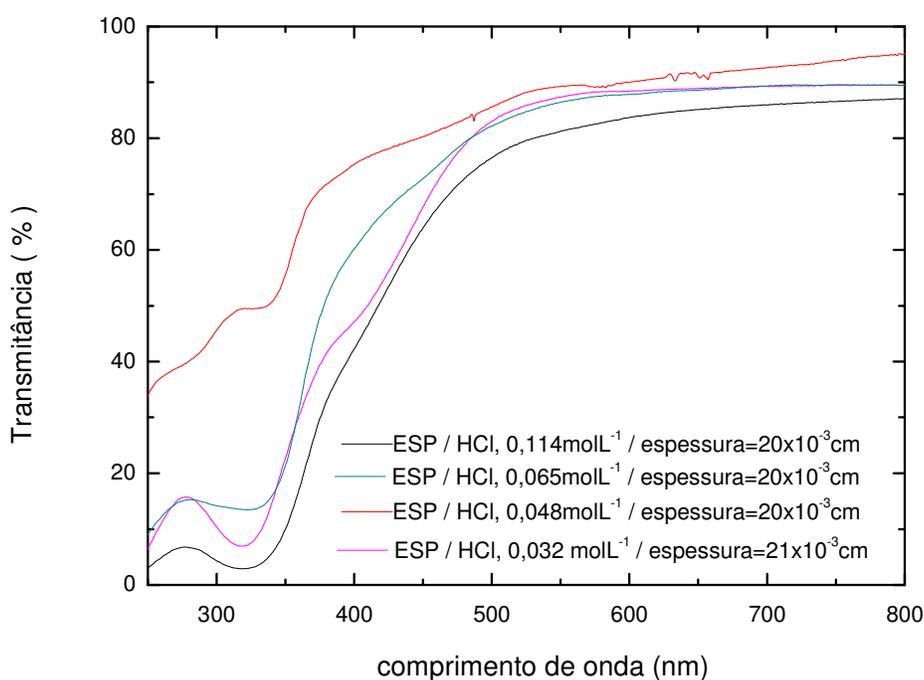


Figura 3.5.3 - Espectro de UV-Vis para filmes de Quitosana plastificada com 59 % Glicerol e variando a quantidade de HCl (0,032 a 0,114 molL⁻¹).

Os ESPs a base de Quitosana plastificada com 48% de Glicerol e % em massa variadas do sal LiCF₃SO₃ são apresentados na Figura 3.5.4. Observa-se que o filme contendo 13% de sal e que apresentou melhor condutividade iônica foi muito transparente, i.e. em torno de 85% de transmitância, na região visível (400 a 700 nm). As amostras com elevadas altas concentrações de trifluoro metano sulfonato

de lítio, LiCF_3SO_3 , os espectros mostram que os ESPs são opacos, com 49% de transmitância para 26% do sal, e 12% de transmitância para 33% de sal.

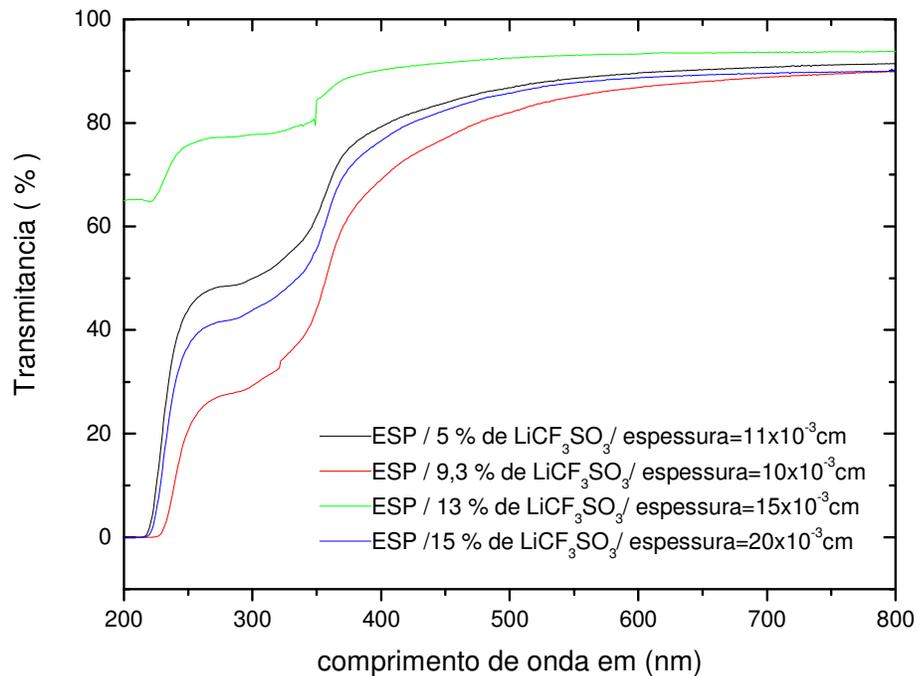


Figura 3.5.4 - Espectro de UV-Vis dos filmes de Quitosana plastificada com 48% de Glicerol, $0,048 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, com várias razões do sal LiCF_3SO_3 .

Os ESPs a base de Quitosana plastificados com EG estão mostrados na Figura 3.5.5. Nesta figura observa-se que os valores de transmitância na região visível (400 a 700 nm) para a amostra com 68% de EG i.e. com a melhor condutividade iônica é 90%. As outras amostras também são transparentes com a transmitância acima de 65%. Na região do ultra violeta de (200 a 400 nm) os valores da transmitância das amostras diminui devido ao fato dos filmes absorverem a radiação.

Os valores de transmitância obtidos para estas amostras mostraram que estes filmes possuem uma boa transparência para serem utilizados em dispositivos eletrocromicos, como por exemplo, janelas eletrocromicas.

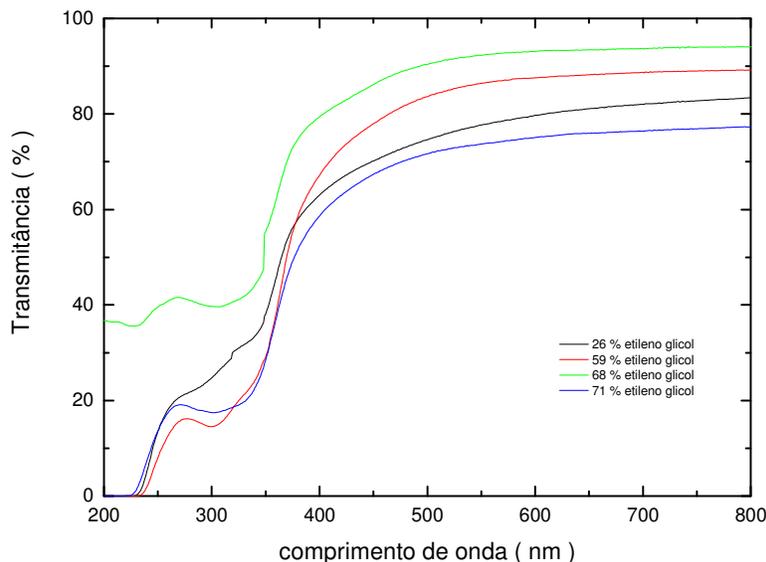


Figura 3.5.5 – Espectros de UV - Vis para filmes de Quitosana plastificada com % em massa variadas de Etileno Glicol e contendo $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl.

3.6 – Caracterização estrutural dos ESPs por difração de raios-X

3.6.1 – Variação de plastificante, do LiCF_3SO_3 e do HCl

A caracterização estrutural da amostra de Quitosana, na forma de pó, na forma de filmes sem a adição de plastificante e com a adição de 59% de Glicerol foi feita para analisar se a adição de plastificante (Glicerol e EG) influencia na mudança estrutural dos filmes. Para as amostras plastificadas com Sorbitol não foram feitas medidas estruturais, devido baixas condutividades apresentadas por estas amostras.

Os difratogramas de Raios-X da Quitosana são encontrados na literatura, mas não seguem um padrão ordenado, podendo os índices de cristalinidade variar dependendo do grau de desacetilação da Quitosana.

Para determinar o índice ou grau de cristalinidade, o método seguido é o mesmo da Celulose, calculado pela Equação 3.3 e Figura 3.6.1.

$$\text{CrI \%} = (I_{\text{cr}} - I_{\text{am}} / I_{\text{cr}}) \times 100 \% \quad (3.3)$$

Onde: I_{cr} = pico de maior intensidade da banda em 2θ entre $19\sim 22^\circ$ (Índice de difração cristalina)

I_{am} = Intensidade inferior da banda em I_{am} (Índice de difração amorfa no difratograma) em 2θ , entre $9 \sim 11^\circ$ (7, 25).

O grau de cristalinidade das amostras de Quitosana em pó da Aldrich, calculado através da Equação 3.3 e considerando o índice cristalino em $20,1^\circ$ e índice amorfo em $10,9^\circ$, foi de 65%, sendo parecido com os valores encontrados na literatura ⁽²⁶⁾ e característicos da Quitosana, indicando um estado ordenado (semicristalino) das cadeias poliméricas. O difratograma da amostra plastificada com 59% de Glicerol e na forma de filme apresenta picos em $24,1^\circ$ e $12,25^\circ$ e bandas alargadas o que indica o aumento da desordem na estrutura polimérica com adição do plastificante. Também a amostra do filme de Quitosana pura apresenta mudança no difratograma quando comparado com o difratograma da amostra na forma de pó. Esta amostra apresenta uma banda principal alargada e picos em $11,8^\circ$, $16,6^\circ$ e $23,7^\circ$ o que caracteriza suas propriedades como semicristalinas.

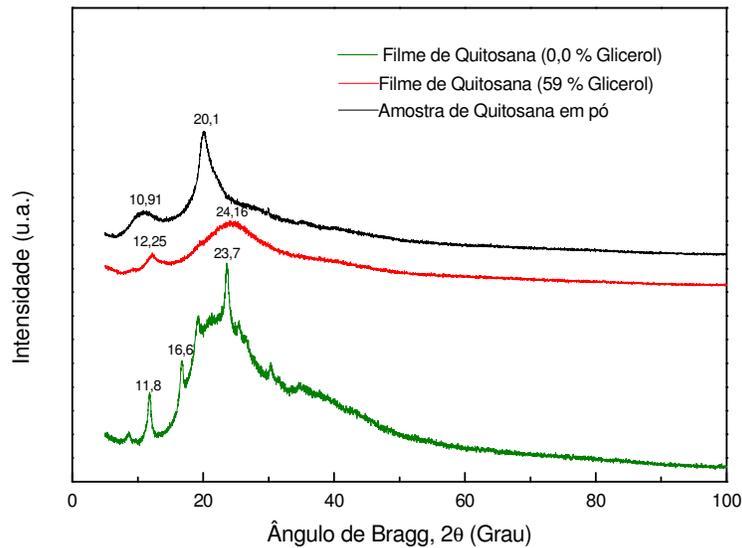


Figura 3.6.1 - Difratomogramas de Raios-X da Quitosana em pó, filme de Quitosana plastificada com 59% de Glicerol, e filme de Quitosana solubilizada com HCl 0,048 molL⁻¹.

O difratograma de Raios – X da amostra de ESP ($\sigma=2,4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) plastificado com 68% de EG esta mostrado na Figura 3.6.2. Este análise revelou quatro picos cristalinos em 11,4°, 16,7°, 19,3° e 23,6°, sendo diferentes dos picos característicos da Quitosana, mas indicando uma estrutura ordenada semicristalina. A mudança estrutural pode ser devida ao aumento das interações eletrostáticas do plastificante que tem propriedades hidrofílicas com os grupos hidrofílicos da Quitosana e possíveis interações com moléculas de água.

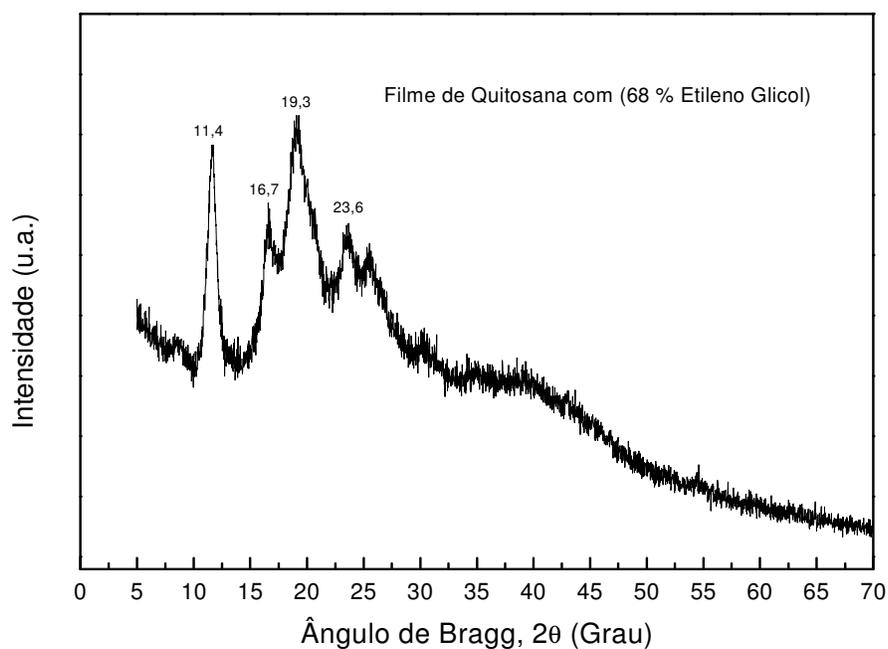


Figura 3.6.2 - Difratoograma de Raios-X de filme de Quitosana plastificada com 68% de Etileno Glicol e contendo HCl 0,048 molL⁻¹.

Todos os ESPs caracterizados por difração de Raios – X, apresentaram boas propriedades mecânicas, boa aderência ao vidro, estabilidade a temperatura ambiente. Também mesmo com altas concentrações do Ácido clorídrico não absorvem água como os ESPs a base do sal trifluoro metano sulfonato de lítio, LiCF₃SO₃, cujos resultados das análises estruturais estão mostrados nas Figura 3.6.3 e Figura 3.6.4.

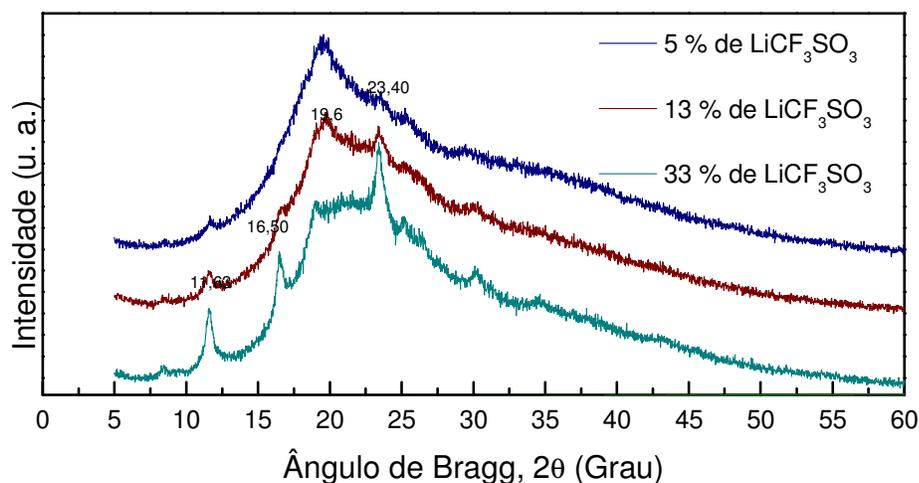


Figura 3.6.3 - Difratomogramas de Raios-X com filme de Quitosana plastificada com 48 % de Glicerol, HCl 0,048 molL⁻¹, LiCF₃SO₃ (5, 13, e 33 %).

Os difratogramas da Figura 3.6.3, mostram que ESPs com diferentes concentrações de LiCF₃SO₃ sofrem mudanças com o excesso do sal, como o filme com 33% de LiCF₃SO₃, possui picos estreitos cristalinos em 11,63°, 16,6° e 23,4°. Provavelmente o sal não foi totalmente dissolvido pela solução ácida de Quitosana e plastificante, ou mesmo que fosse dissolvido, pode formar agregados catiônicos ou aniônicos cristalinos. Entretanto, amostras com menores quantidades de sal apresentam difratogramas sem picos cristalinos, somente uma banda larga característica da Quitosana, em torno de 19,6°, índice de difração cristalina, e um pico em torno de 10°, índice de material amorfo.

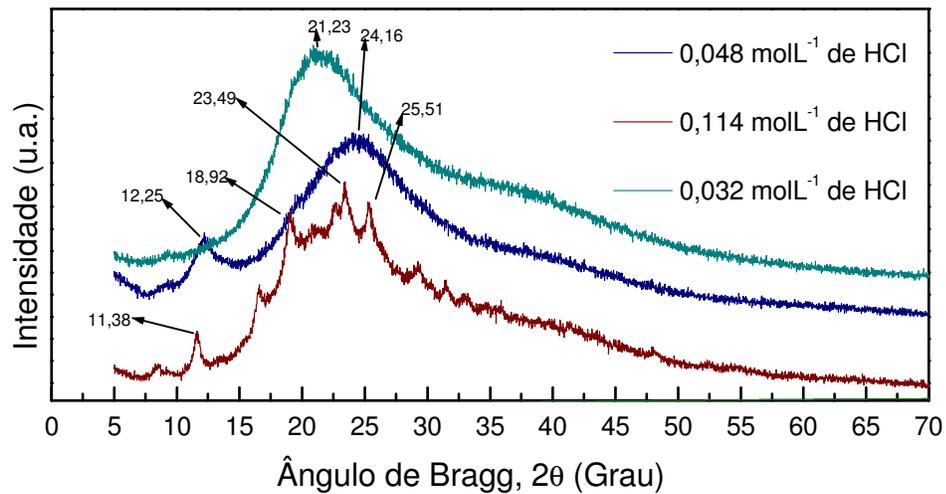


Figura 3.6.4 - Difratomogramas de Raios-X de filmes de Quitosana plastificada com 59% de Glicerol e diferentes concentrações de HCl (0,032, 0,048, 0,114 mol.L⁻¹).

Os difratogramas da Figura 3.6.4 mostram que há diferença entre os gráficos, quando há variação do ácido clorídrico (0,032, 0,048, 0,114 mol.L⁻¹), mantendo constante a concentração do glicerol em 59%.

Um pico único e largo foi encontrado para amostra contendo 0,032 mol.L⁻¹ de HCl, caracterizando a predominância do estado amorfo nesta amostra. Neste ponto vale a pena ressaltar que para confecção desse ESPs não houve solubilização total da Quitosana, i.e. não foi obtida uma solução homogênea para confecção do filme, desta forma a solução foi filtrado antes de obtenção do filme o que sugere que a parte não solubilizada i.e. cristalina foi removida da amostras.

A amostra da Quitosana solubilizada com 0,048 mol.L⁻¹ de HCl completamente mas mesmo assim o difratograma apresenta um pico largo centrado em 25°. Solubilização em soluções ácidas mais concentradas leva ao aumento de número de picos nos difratogramas como mostrado no caso da amostra contendo

0,114 mol.L⁻¹ de HCl onde observa-se vários picos em 25, 23, 18°. Desta maneira pode se supor que o HCl ajuda no rompimento das ligações ordenadas intermoleculares de hidrogênio somente quando adicionado em quantidades menores do que 0,048 mol.L⁻¹.

A adição de HCl acima de 0,065 mol.L⁻¹, pode promover a hidrólise da Quitosana, como também a protonação das hidroxilas (OH) do plastificante Glicerol. As soluções contendo HCl acima desta concentração não formavam filmes com boas propriedades, principalmente este com 0,114 mol.L⁻¹ de HCl, que quando exposto a temperatura ambiente absorvia excesso de água, tendo então em sua estrutura filmógena, regiões cristalinas, observado no difratograma da Figura 3.6.4, com picos em 11°, 3°, 1°, 82°, 23°, 49°, 25°, 51°, isso mostra que há aumento na cristalinidade do ESPs.

3.7 - Análises térmicas dos ESPs a base de Quitosana: calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A análise térmica fornece muitas informações relativas às características físicas dos polímeros no nosso caso dos ESPs. Os métodos termoanalíticos incluem várias técnicas, tais como TGA, DSC, entre outras, onde diferentes propriedades físicas são medidas em função da temperatura e do tempo. Dentre essas propriedades podemos citar: perda de massa em função da temperatura, entalpia dos processos de cristalização, fusão, evaporação. Em resumo, essas técnicas estudam o efeito do calor nos materiais. Nesse trabalho iremos nos ater à técnica de DSC que nos permite determinar as temperaturas onde ocorrem as transformações de fases dos ESPs, observadas através da perda e ganho de calor. O grande

interesse nessa técnica é a temperatura de transição vítrea T_g dos ESPs, cujo valor e mudança pode provocar aumento ou diminuição da condutividade.

As amostras de blendas quando sujeitas a aumento de temperatura (-100 a 100 °C), não sofrem decomposição nem degradação mantendo-se intactas após as medidas de DSC. Contudo os termogramas das amostras apresentam mudanças na linha de base relacionados com a transição vítrea (T_g) dos ESPs.

A Figura 3.7.1, Figura 3.7.2 e Figura 3.7.3, mostram resultados das análises térmicas das amostras com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl, onde observa-se que o aumento da quantidade do plastificante Glicerol promove a diminuição da T_g . Isso pode ser devido ao início das movimentações dos fragmentos das cadeias e ou plastificante passando do estado vítreo para visco-elástico. O plastificante aumenta a fração amorfa do sistema, pois aumenta o volume livre da cadeia polimérica. Mas quando há excesso do plastificante a T_g aumenta, favorecendo a interação plastificante – plastificante e pontes de hidrogênio, pois o glicerol possui (OH) na sua cadeia.

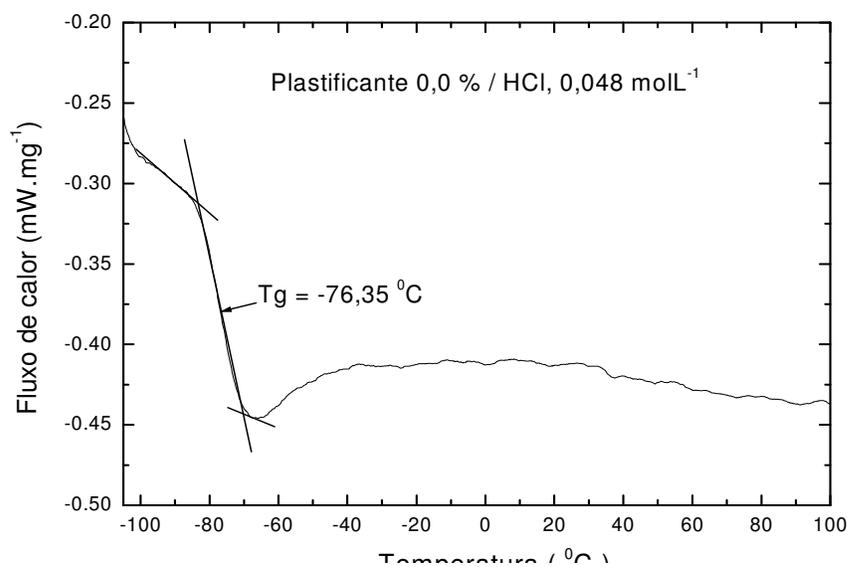


Figura 3.7.1 - Curva de DSC para o ESPs de Quitosana com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl com 0,0 % de plastificante.

Portanto a T_g reflete diretamente na condutividade dos ESPs como apresentado na Tabela 3.7.1 para as amostras com diferentes concentrações do plastificante Glicerol e mantendo constante o HCl.

As Figura 3.7.4 e Figura 3.7.5 mostram resultados das análises térmicas das amostras plastificadas com diferentes concentrações de Etileno Glicol e mantendo constante o HCl, onde observa se o mesmo efeito do Glicerol.

Na Tabela 3.7.2 estão apresentadas relações das condutividades com a T_g em função da quantidade do plastificante.

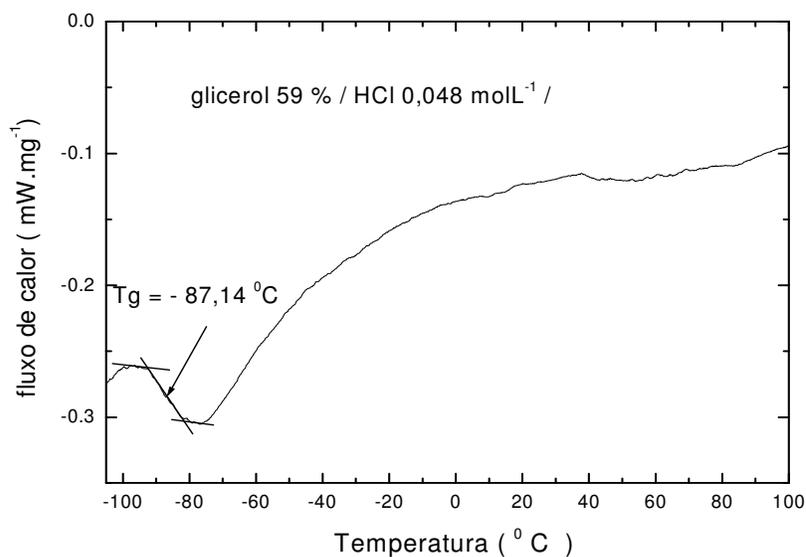


Figura 3.7.2 - Curva de DSC de ESPs a base de Quitosana com 0,048 molL⁻¹ de HCl e com 59% de Glicerol.

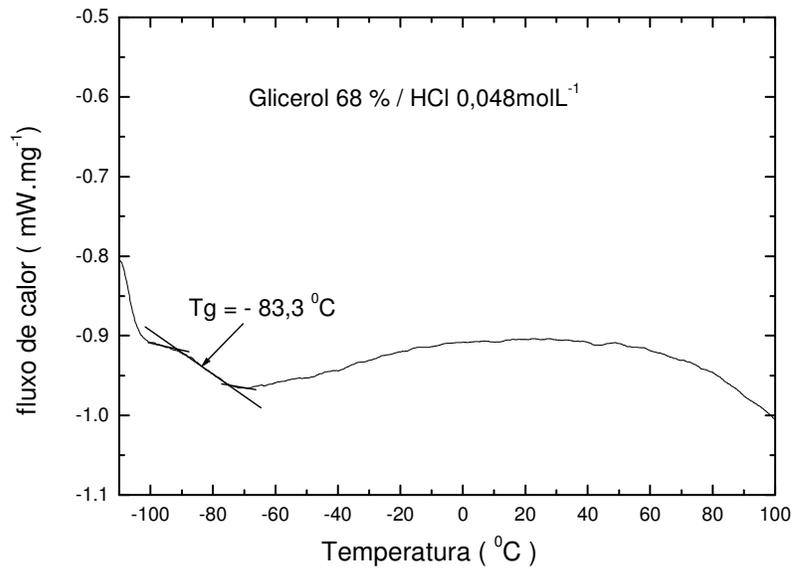


Figura 3.7.3 - Curva de DSC de ESPs a base de Quitosana com 0,048 molL⁻¹ de HCl e com 68% de Glicerol.

Tabela 3.7.1 - Valores da temperatura de transição vítrea (Tg), e da condutividade para amostras de Quitosana plastificada com diferentes porcentagens de Glicerol com com 0,048 molL⁻¹

Glicerol (%/m)	Tg (°C)	Condutividade (Scm ⁻¹)
0.0	-76,35	9,2x10 ⁻⁸
42	-82,09	7,47x10 ⁻⁷
59	-87,14	9,54x10 ⁻⁴
68	-83,3	1,81x10 ⁻⁴

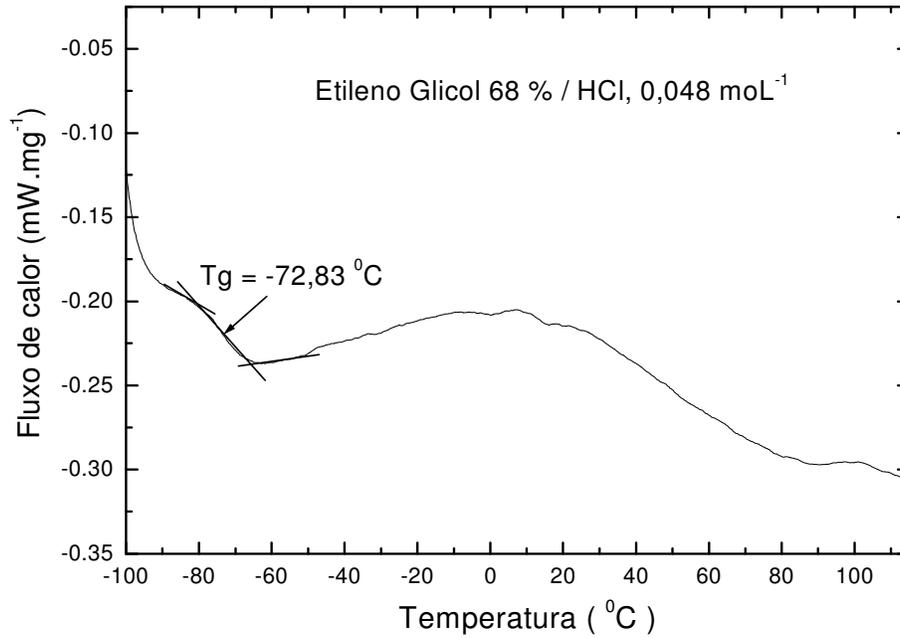


Figura 3.7.4 - Curva de DSC de ESPs Quitosana com 0,048 molL⁻¹ de HCl com 68 % de Etileno Glicol.

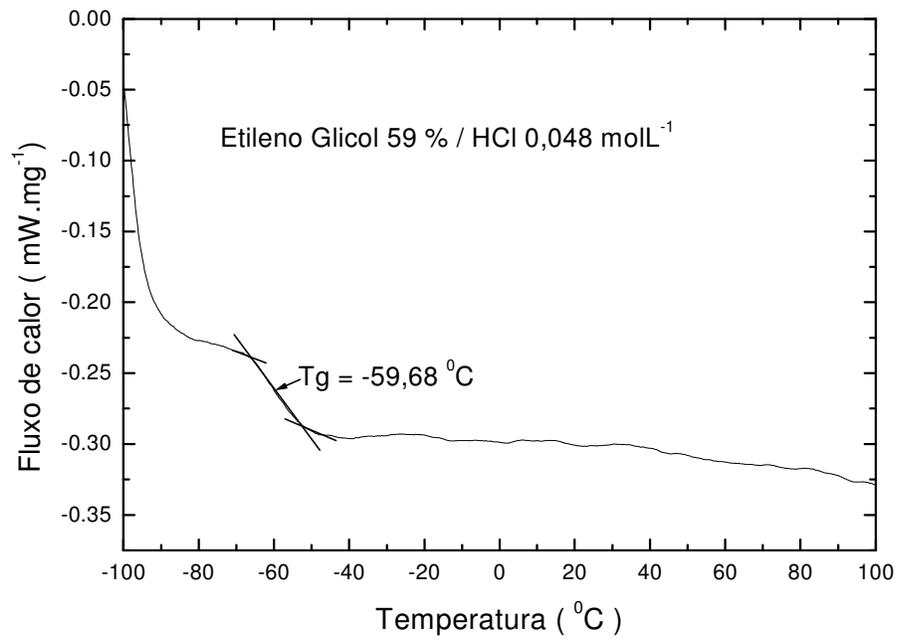


Figura 3.7.5 - Curva de DSC de ESPs Quitosana com 0,048 molL⁻¹ de HCl com 59 % de Etileno Glicol.

Tabela 3.7.2 - Valores da temperatura de transição vítrea (Tg) e da condutividade para amostras de Quitosana plastificada com diferentes porcentagens de Etileno Glicol e com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl

Etileno Glicol (%/m)	Tg (°C)	Condutividade (Scm^{-1})
42	54,42	5×10^{-7}
59	59,68	$6,02 \times 10^{-6}$
68	72,83	$2,4 \times 10^{-4}$

As Figura 3.7.2, Figura 3.7.6 e Figura 3.7.7 mostram resultados das análises das amostras com diferentes concentrações do ácido clorídrico (HCl) e mantendo constante a quantidade do Glicerol. Observa-se a mudança nas temperaturas de transição vítrea Tg, para amostras com elevadas concentrações do ácido ($0,081$ e $0,114 \text{ molL}^{-1}$), que provavelmente promove o rompimento das ligações glicosídicas devido as reações de hidrólise das cadeias poliméricas da Quitosana. Isso facilita o aumento das interações de hidrogênio com o plastificante e também a formação dos agregados iônicos. As medidas de condutividade e da Tg com a variação da concentração do HCl estão mostradas na Tabela 3.7.3 onde verifica se que há medida que aumenta a concentração do ácido, aumenta a condutividade, até um limite, após esse limite a condutividade começa diminuir.

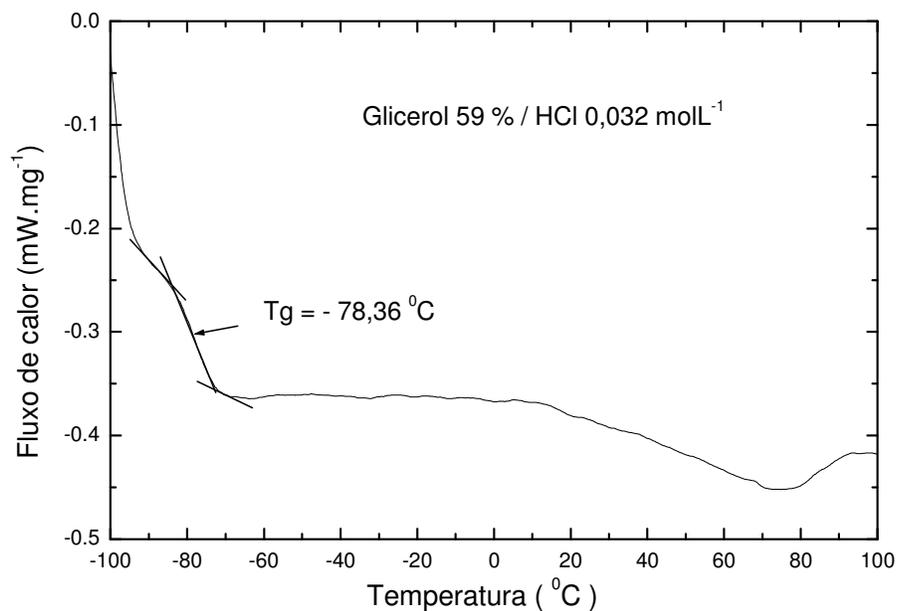


Figura 3.7.6 - Curva de DSC de ESPs de Quitosana com 59% de Glicerol e 0,032 molL⁻¹ de HCl.

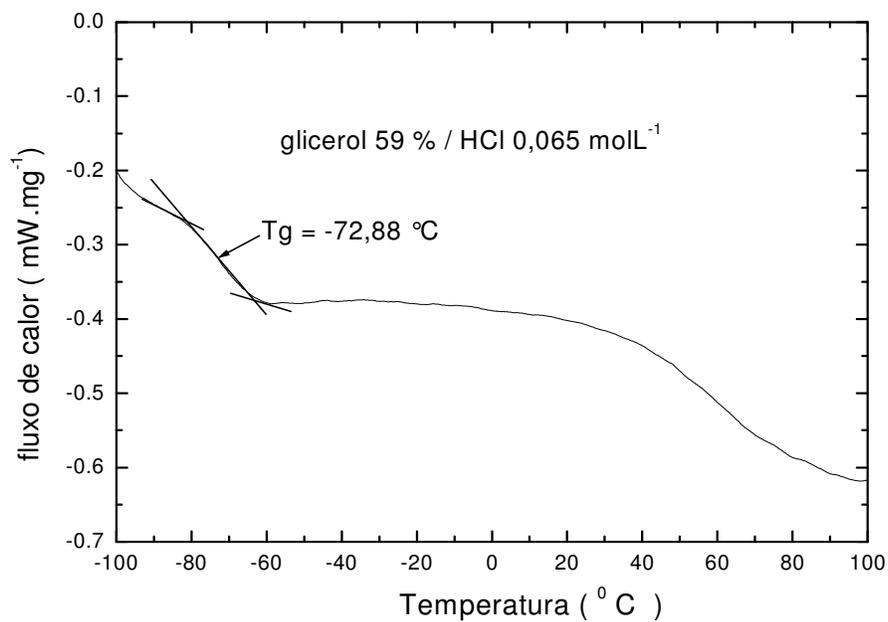


Figura 3.7.7 - Curva de DSC de ESPs de Quitosana com 59% de Glicerol e 0,065 molL⁻¹ de HCl.

Tabela 3.7.3 - Valores da temperatura de transição vítrea (Tg), e da condutividade para amostras de Quitosana plastificada com 59% Glicerol, variando a concentração de HCl

Concentração, HCl (molL ⁻¹)	Tg (°C)	Condutividade (Scm ⁻¹)
0,032	-78,36	4,67x10 ⁻⁵
0,048	-87,14	9,54x10 ⁻⁴
0,065	-72,88	1,54x10 ⁻⁵
0,114	42,17	6,69x10 ⁻⁶

Alem das amostras de ESPs a base de Quitosana com HCl foram também preparadas e caracterizadas amostras contendo sal de lítio, LiCF₃SO₃. Entretanto, como observado nas sessões anteriores os resultados de condutividades foram menores do que os ESPs/HCl. Como o sal adicionado é muito higroscópico não foi possível inserir quantidades maiores do que 48% do plastificante Glicerol. Mesmo com essa quantidade de Glicerol os ESPs com mais de 26% de sal quando expostos ao ar livre tornavam –se úmidos e muito mole.

As Figura 3.7.8 e Figura 3.7.9 mostram análises térmicas desses ESPs com 48% de Glicerol e 0,048 molL⁻¹ de HCl, quando há inserção de quantidades maiores de LiCF₃SO₃, Figura 3.7.8, a um aumento da Tg, provocado pelas interações do tipo íon-dipolo permanente entre o íon metálico do sal e os heteroátomos da cadeia polimérica. Isso leva ao enrijecimento da cadeia e conseqüente aumento do valor da transição vítrea (Tg), mostrado na Figura 1.5.1.

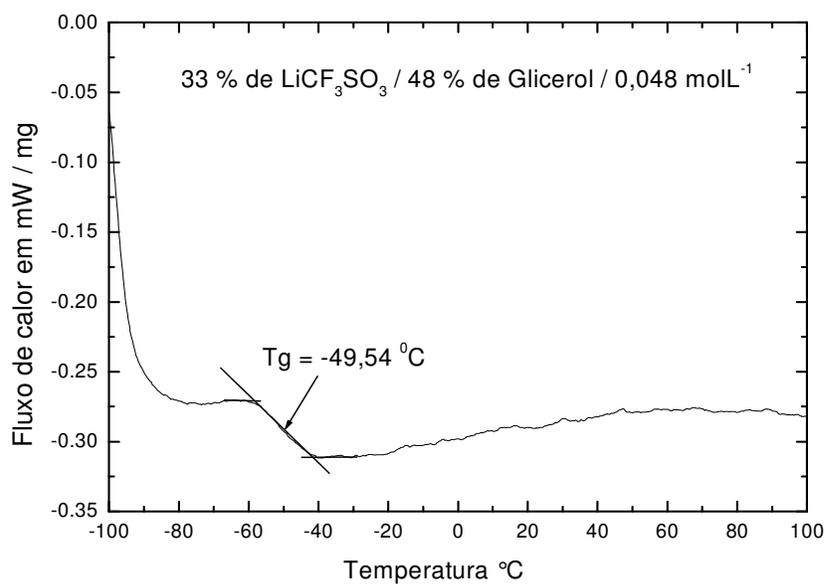


Figura 3.7.8 - Curva de DSC de ESPs a base de Quitosana com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl com 33% de LiCF_3SO_3 , com 48% de Glicerol.

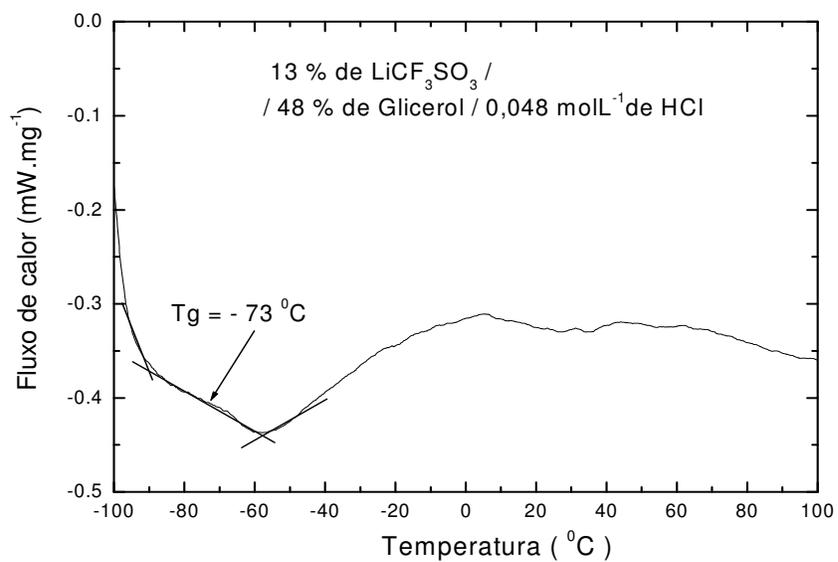


Figura 3.7.9 - Curva de DSC de ESPs Quitosana com $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl com 13% de LiCF_3SO_3 , com 48% de Glicerol.

Na Tabela 3.7.4 abaixo, está representado o efeito na condutividade sobre a Tg para as amostras contendo LiCF_3SO_3 nos ESPs.

Tabela 3.7.4 - Valores da temperatura de transição vítrea (Tg) e da condutividade para amostras de Quitosana plastificada com 48% Glicerol, $0,048 \text{ molL}^{-1}$ de HCl, variando a % de LiCF_3SO_3

LiCF_3SO_3 (%/m)	Tg (°C)	Condutividade (Scm^{-1})
5	-55,49	$1,65 \times 10^{-5}$
13	-73	$2,19 \times 10^{-5}$
33	-49,54	$3,46 \times 10^{-6}$

Os resultados obtidos para os ESPs a base de Quitosana plastificada, estão coerentes com a literatura Z.Osman ⁽²⁸⁾. Quando ocorre decréscimo da Tg a condutividade aumenta.

Outro fato interessante que para amostra de Quitosana pura não foi possível encontrar a Tg, entretanto na literatura foi encontrada uma Tg em torno de $203 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁽²⁷⁾. Contudo ainda é muito discutida a temperatura de transição vítrea da Quitosana. Sua estrutura se modifica, dependendo do grau de desacetilação (GD), quanto maior o grau de desacetilação, maior a tendência a ter regiões cristalinas na estrutura polimérica, pois aumenta o número dos grupos amino (NH_2). Isso ocorre no carbono 2 do anel glicopiranosídeo e facilita as interações de hidrogênio o que leva a um ordenamento maior no polímero. Mas para menores valores do grau de desacetilação, há mais grupos acetamido (NHCOCH_3) no carbono 2 o que provoca impedimento estérico e dificultando as interações de hidrogênio ⁽⁷⁾. Na sessão 3.8 foi calculado o grau de desacetilação da Quitosana por Titulação Potenciométrica.

3.8 - Caracterização da matriz polimérica Quitosana: grau de desacetilação.

Uma das principais características a ser determinada na Quitosana é o grau médio de desacetilação ou a quantidade de grupos amino por grama do biopolímero, refletindo na formação do eletrólito sólido polimérico, quanto mais grupos amino estiver na estrutura polimérica maior a rigidez da estrutura do polímero, pois aumenta as interações de hidrogênio e por consequência causa o aumento da cristalinidade que prejudica na condutividade do material. Deste modo, deve-se ter um conhecimento preciso da quantidade de grupos NH_2 , ou grau de desacetilação (GD) da estrutura do biopolímero Quitosana. Já o aumento da massa molar não afeta tanto a cristalinidade do polímero ⁽⁷⁾. As técnicas para encontrar o grau de desacetilação da Quitosana são várias e foram descritas na introdução. Para este trabalho foi escolhida a técnica de Titulação Potenciométrica ⁽²⁸⁾.

A quantidade de grupos amino protonáveis foi determinada com três amostras de Quitosana através de titulação potenciométrica representado nas **Figura 3.8.1**, 3.8.2 e 3.8.3. As massas da Quitosana foram: m_1 , m_2 e m_3 .

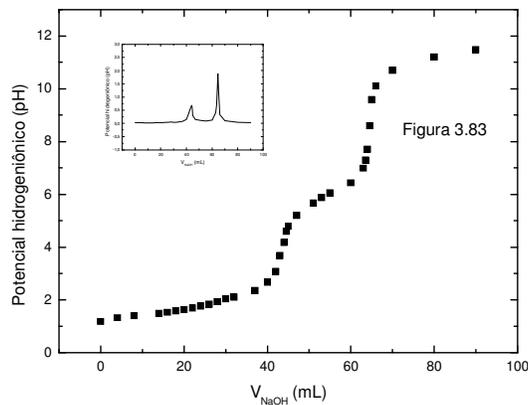
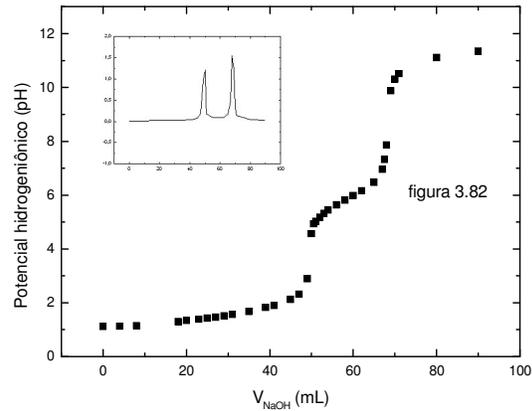
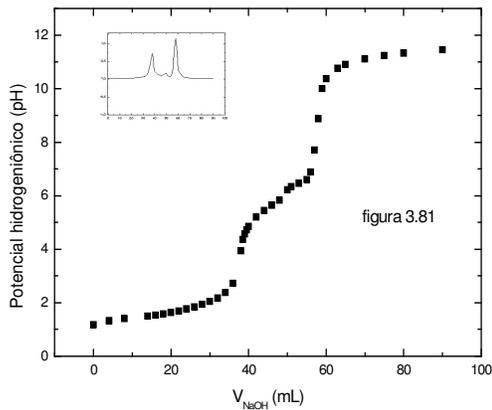


Figura 3.8.1, 3.8.2 e 3.8.3 - Representam as curvas de titulação potenciométrica da Quitosana comercial em NaOH com a concentração de $M_{\text{NaOH}} = 0,1074 \text{ mol.L}^{-1}$.

Nesse método, uma quantidade conhecida de Quitosana (sem modificação) é adicionada à uma solução de HCl ($0,1752 \text{ mol.L}^{-1}$), permitindo o carregamento dos grupos protonáveis (grupos amino). Em seguida, a solução resultante é titulada com uma solução de NaOH ($0,1074 \text{ mol.L}^{-1}$). Com as curvas de titulação e os respectivos pontos de inflexão é possível determinar o percentual de grupos amino, calculando a diferença dos pontos de inflexão conforme a Equação 3.4 ⁽²⁸⁾.

$$\% \text{ NH}_2 = M_{\text{NaOH}} * (V_2 - V_1 * 161 * 100 / m) \quad (3.4)$$

onde M_{NaOH} é a molaridade da solução de NaOH (mol.L^{-1}), V_1 e V_2 são os volumes de NaOH usados respectivamente para neutralizar o excesso de HCl, e também a amostra de Quitosana protonada, 161 é a massa molecular da unidade monomérica da Quitosana e m é a massa da amostra da Quitosana em gramas.

Tabela 3.8.1 - Resultados da análise da proporção de grupos amino na amostra de Quitosana, por titulação potenciométrica. Com a medida de três experimentos

Amostras de Quitosana	Volume de NaOH final	Volume de NaOH inicial	Varição do volume (ΔV)	% NH_2
$m_1 = 490 \text{ mg}$	57,99 mL	37,99 mL	20 mL	70,57 %
$m_2 = 450 \text{ mg}$	68,19 mL	49,90 mL	18 mL	69,16 %
$m_3 = 490 \text{ mg}$	64,40 mL	44,07 mL	20,31 mL	70,66 %

Desta forma foi possível determinar o grau de desacetilação (GD), ou % de grupos amino da Quitosana comercial representado na Tabela 3.8.1. acima, com a média dos três eventos de 70,13% de grupos amino na estrutura polimérica. Este valor é diferente dos valores que está no frasco, que varia de 75 – 85 % considerado com grau médio de desacetilação, ou grupos amino, esta diferença pode ocorrer, pois a Quitosana é produzida em escala industrial, portanto o grau de desacetilação (GD) pode variar. Outro indício é a solubilização da Quitosana em meio ácido, mesmo com o pH abaixo de 3, demora em torno de 12 horas para solubilizar. Pois, quanto maior a % de grupos amino na cadeia do biopolímero, a solubilização ocorre com maior facilidade, pois mais grupos amino poderão ser protonados.

3.9 - Análises microscópicas (MEV), dos ESPs a base de Quitosana

Para caracterizar a superfície dos filmes, foram realizadas medidas de MEV com o objetivo de visualizar a morfologia do material em estudo ⁽³⁰⁾.

Na Figura 3.9.1 pode ser observada a superfície das amostras contendo diferentes teores de plastificante e a concentração fixa de HCl. Através das micrografias com aumento de 1000x, foi possível verificar que os filmes apresentam-se bastante homogêneos e uniformes. Com a diferença no comportamento do ESPs com 68% de Glicerol que por ser mole, o vácuo no momento de fazer a medida faz blenda enrugada. Além disso, é preciso mencionar que estes eletrólitos demonstram também uma boa aderência às superfícies tais como metal e vidro. São estáveis quando expostos ao ar livre e com boa transparência, como já explicado anteriormente.

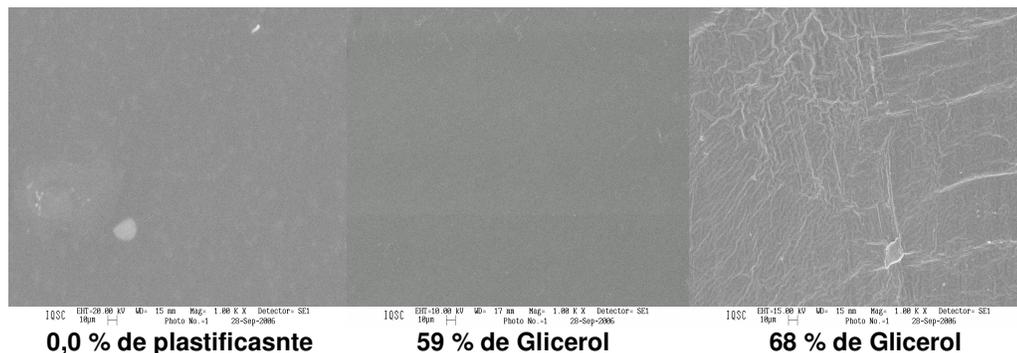


Figura 3.9.1 – Micrografias (MEV) da superfície dos eletrólitos a base de Quitosana plastificada com diferentes teores de Glicerol e contendo concentração de HCl, 0,048 mol.L⁻¹, aumento de 1000x.

Para os ESPs com variações nas porcentagens de Etileno Glicol, Figura 3.9.2, a superfície dos filmes, são homogêneas e uniformes, com boa flexibilidade,

aderindo bem ao vidro e ao metal. Isso mostra a completa solubilidade dos materiais envolvidos na solução filmogena, mostrando os bons resultados da condutividade dos ESPs.

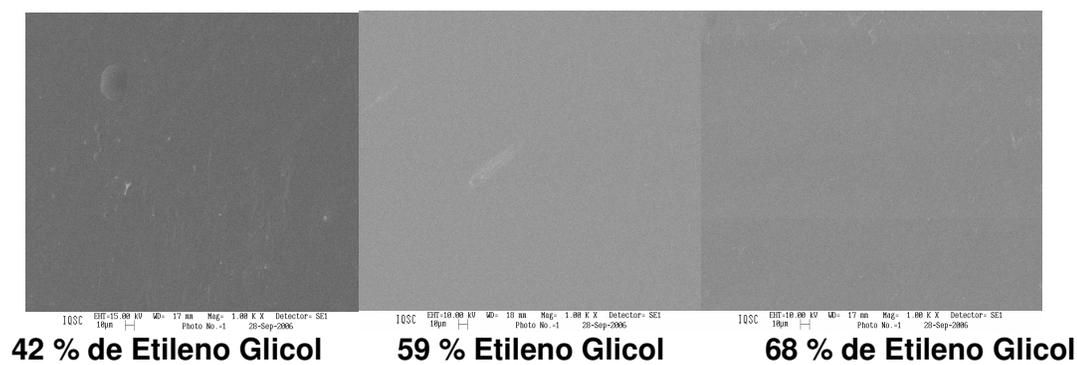


Figura 3.9.2 – Micrografias (MEV) da superfície dos eletrólitos a base de Quitosana plastificada com diferentes teores de Etileno Glicol e contendo concentração de de HCl, $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$, aumento de 1000x .

Mas além da variação do plastificante Glicerol e Etileno Glicol foi variada também à concentração do ácido clorídrico mantendo constante a porcentagem do platificante Glicerol. Os resultados desta análises estão mostradas na Figura 3.9.3.

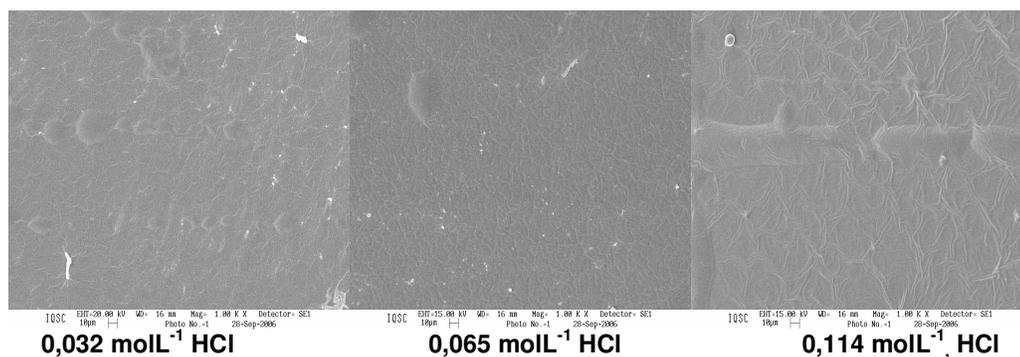


Figura 3.9.3 – Micrografias (MEV) da superfície dos eletrólitos a base de Quitosana plastificada com 59% Glicerol e contendo concentração variada de HCl, aumento de 1000x.

Esses filmes também possuem as mesmas propriedades que os ESPs com concentrações variadas de plastificante, são desta forma homogêneos e uniformes, com exceção da blenda com 0.114 mol.L^{-1} de HCl por ser muito mole forma bolhas quando aplicado vácuo na medida de MEV. As pequenas incrustações que aparecem na superfície desta amostra são impurezas aderidas durante o manuseio das amostras, pois quando ocorre a evaporação do solvente podem cair impurezas.

Na Figura 3.9.4 esta mostrada a micrografia das amostras de ESP plastificadas com 48% de Glicerol e contendo concentrações variadas de LiCF_3SO_3 . Observa-se presença de agregados incrustados na superfície. Essas incrustações possivelmente podem ser cristais de LiCF_3SO_3 , decorrentes da não dissolução completa do sal ou, então, impurezas aderidas durante o manuseio das amostras. Contudo incrustações semelhantes às aqui apresentadas foram observadas nos eletrólitos à base de amido contendo perclorato de lítio, verificados por nosso grupo de pesquisa ^(1,2,30).

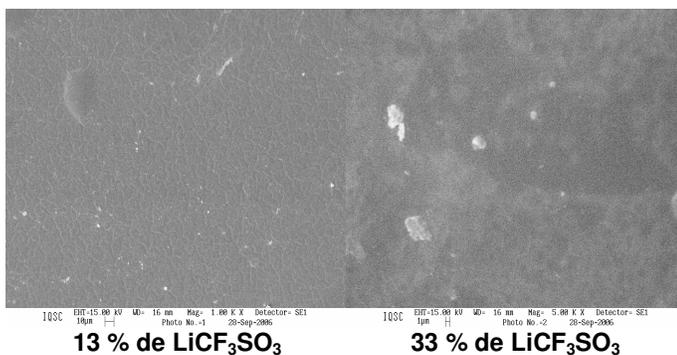


Figura 3.9.4 – Micrografias (MEV) da superfície dos eletrólitos a base de Quitosana plastificada com 48% glicerol e contendo concentração variada de LiCF_3SO_3 e $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl, aumento de 1000x.

Em resumo, pelos diferentes resultados obtidos entre todas as técnicas empregadas pode-se concluir que a utilização da Quitosana plastificada com Glicerol, Etileno Glicol e Sorbitol, tendo como condutor de próton o HCl e condutor de íons Li^+ o sal LiCF_3SO_3 , materiais bastante promissores para aplicação como eletrólitos sólidos foram obtidos e caracterizados. Estes materiais apresentaram bons valores das condutividades iônicas, de ordem de 10^{-4} e 10^{-5} Scm^{-1} a temperatura ambiente e 10^{-3} Scm^{-1} a 80°C , boas propriedades filmógenas, boa transparência na região do visível e temperaturas de transições compatíveis com o esperado de um eletrólito sólido polimérico. Portanto, o uso dessas amostras, em janelas eletrocromicas poderá ser explorado em trabalhos futuros, com o propósito de conquistar excelente aplicação para esse material.

3.10 – Referências

- [1] – RAPHAEL, E. **Preparo e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir de amido de mandioca nativo e modificado (amido acetilado e amido oxidado e acetilado)**. São Carlos, 2006. 110p. Dissertação de mestrado - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [2] - GUIMARÃES, K.V. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de amido plastificado com Etileno Glicol, carbonato de propileno e mistura de glicol com poli(Etileno Glicol)**. São Carlos, 2003. 101p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo
- [3] – LI, Q.; SONG, B., YANG, Z.; FAN, H. Electrolytic conductivity behaviors and solution conformations of chitosan in different acid solutions **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 272–282, 2006.
- [4] – 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.
- [5] - KHIAR, A.S.A.; PUTEH, R.; AROF, A.K. Conductivity studies of a chitosan-based polymer electrolyte. **Physica B**, v. 373, p. 23–27, 2006.
- [6] - 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– 793, 2001.
- [7] - WAN, Y.; CREBER, K.A.M.; PEPPLEY, B.; BUI, V.T. Ionic conductivity of chitosan membranes. **Polymer**, v. 44, p. 1057–1065, 2003.
- [8] - YAMADA, M.; HONMA, I. Anhydrous proton conductive membrane consisting of chitosan **Electrochimica Acta**. V.50, p. 2837–2841, 2005.
- [9] – YAHYA, M.Z.A.; AROF, A.K. Effect of oleic acid plasticizer on chitosan–lithium acetate solid polymer electrolytes. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 897–902, 2003.
- [10] - MAJID, S.R.; AROF, A.K. Proton-conducting polymer electrolyte films based on chitosan acetate complexed with NH_4NO_3 salt. **Physica B**, v. 355, p. 78–82, 2005.
- [11] - NG, L.S.; MOHAMAD, A.A. Protonic battery based on a plasticized chitosan- NH_4NO_3 solid polymer electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 163 p. 382–385, 2006.
- [12] - MAJID, S.R.; AROF, A.K. Electrical behavior of proton-conducting chitosan phosphoric acid-based electrolytes. **Physica B**, v. 390, p. 209–215, 2007.

- [13] - ALI, A.M.M.; YAHYA, M.Z.A.; MUSTAFFA, M.; AHMAD, A.H.; SUBBAN, R.H.Y.; HARUN, M.K.; MOHAMAD, A.A. Electrical Properties of Plasticized Chitosan-Lithium Imide with Oleic Acid-Based Polymer Electrolytes for Lithium Rechargeable Batteries. **Ionics**, v.11, 2005.
- [14] - AHMAD KHIAR, A.S.; PUTEH, R.; AROF, A.K. Characterizations of chitosan-ammonium triflate ($\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$) complexes by FTIR and impedance spectroscopy. **Physica. status. Solidi**, v. 203, n. 3, p. 534–543, 2006.
- [15] - YAHYA, M.Z.A., AROF, A.K. Studies on lithium acetate doped chitosan conducting polymer system. **European Polymer Journal**, v. 38 p. 1191–1197, 2002.
- [16] - MOHAMED, N.S.; SUBBAN, R.H.Y.; AROF, AK. Polymer batteries fabricated from lithium complexed acetylated chitosan. **Journal of Power Sources**, v. 56 p.153-156, 1995.
- [17] – MUKOMA, P.; JOOSTE, B.R.; VOSLOO, H.C.M. Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton Exchange membrane materials in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.136 p.16–23, 2004.
- [18] - OSMAN, Z.; AROF, A.K. FTIR studies of chitosan acetate based polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 993-999, 2003.
- [19] - SOBRAL, P.J.A.; MONTERREY-Q, E.S.; HABITANTE, A.M.Q.B. Glass Transition study of Nile Tilapia myofibrillar protein films plasticized by glycerin and water. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 67, p. 499-504, 2002.
- [20] - 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.
- [21] - HU, Y.; WANG, Z.; LI, H.; HUANG, X.; CHEN, L. Spectroscopic studies on the mechanism of liquid formation and ionic conductivity in the LiCF_3SO_3 / acetamide complex system. **Vibrational Spectroscopy**, v. 37, p. 1–10, 2005.
- [22] - SILVA, V.P.R.; CALIMAN, V.; SILVA, G.G. Polímeros com Condutividade Iônica; Desafios Fundamentais e Potencial Tecnológico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, n. 4, p. 249-255, 2005.
- [23] – WARD. I.M.; BODEN. N.; CRUICKSHANK. J.; LENG, S.A. NMR studies of ionic mobility and molecular mobility in polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.40, n.13-14, p. 2071-2076, 1995.

- [24] – NAGASHIMA, H.N.; DEAECTO, G.S.; MALMONGE, I.F. Análise dos processos de condução em filmes de pvdf e blendas de pvdf/poma através de uma técnica de matriz de transferência. **Revista Matéria**, v. 9, n. 4, p. 445 – 452, 2004.
- [25] - DRAMBEI, P.; NAKANO, Y.; BIN, Y.; OKUNO, T.; MATSUO, M. Characterization of PVA and Chitosan/PVA Blends Prepared from Aqueous Solutions of Various Na₂SO₄ Concentrations. **Macromoleculares**, v. 242, p. 146–156, 2006.
- [26] – NUNTHANID, J.; PUTTIPIPATKHACHORN, S.; YAMAMOTO, K.; PECK G.E. Physical Properties and Molecular Behavior of Chitosan Films. **Drug Development and Industrial Pharmacy**. v. 27(2), p. 143–157, 2001.
- [27] - SAKURAI, K.; MAEGAWA, T.; TAKAHASHI, T. Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(*N*-vinyl pyrrolidone) blends. **Polymer**, v. 41 p. 7051–7056, 2000.
- [28] – OSMAN, Z.. Thermal and Conductivity Studies of Chitosan Acetate-Based Polymer Electrolytes. **Ionics**. v.11, 2005.
- [29] - Marco A. Torres, Rodrigo S. Vieira, Marisa M. Beppu, Cesar C. Santana. Produção e Caracterização de Microesferas de Quitosana Modificadas Quimicamente Polímeros: **Ciência e Tecnologia**. V. 15, n° 4, p. 306-312, 2005.
- [30] - FERREIRA, H.C.A. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de HEC plastificada com glicerol**. São Carlos, 2002. 88p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

4- CONCLUSÃO

Os eletrólitos sólidos poliméricos (ESPs) foram obtidos através de plastificação da Quitosana com Etileno Glicol, Sorbitol e Glicerol e contendo diferentes concentrações do HCl e do sal LiCF_3SO_3 .

Os filmes obtidos da plastificação da Quitosana com Glicerol e contendo concentração do HCl de $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$ visualmente apresentaram-se transparentes, com boa aderência e resistência mecânica. A plastificação com diferentes quantidades de Glicerol, revelou o aumento na condutividade, com o aumento do plastificante, até um valor limite de Glicerol, após isso, a condutividade decresce. Assim sendo, o melhor ESPs confeccionado nesse trabalho foi a Quitosana plastificada com 59% de Glicerol que apresentou o valor de condutividade de $9,54 \times 10^{-4} \text{ Scm}$ a temperatura ambiente e $2,45 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. A análise da influencia da concentração do Ácido Clorídrico (HCl) (de $0,025$ a $0,114 \text{ mol.L}^{-1}$). Sobre a condutividade revelou que o aumento do HCl, provoca aumento dos portadores de carga no ESPs e na conseqüência melhora a condutividade, sendo melhor resultado para filme com $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido. Por outro lado, as amostras obtidas com as soluções contendo acima de $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl, apresentam os valores de condutividade menores, pois quando o pH da solução da Quitosana diminui muito, pode ocorrer a hidrólise da Quitosana e os ESPs podem perder suas características.

Os ESPs a base de Quitosana plastificada com EG demonstraram os melhores valores de condutividade com aumento da concentração do plastificante (EG), mesmo efeito observado para amostras plastificadas com Glicerol. Para a quantidade considerada ótima de HCl, $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$, o melhor ESPs foi com a adição de 68% de EG, com a condutividade iônica de $2,4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura

ambiente e $1,04 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a 80°C . As propriedades mecânicas desta amostra foram boas, aderindo ao vidro e aço inox. Os filmes também se demonstraram flexíveis e transparentes na região visível do espectro eletromagnético. O fato do melhor ESPs possuir 68% de EG pode ser explicado pelo fato do EG ter duas hidroxilas e massa molar menor em comparação com o Glicerol que possui três hidroxilas e massa molar maior. Desta maneira espera se maior quantidade de EG para tornar a plastificação efetiva e proporcionar boa condutividade iônica. Nota – se que a condutividade com plastificante EG e menor que para o Glicerol, pois a constante dielétrica do Glicerol é maior, tendo uma eficiência maior na solvatação das cargas, catiônicas e aniônicas.

Os ESPs plastificados com Sorbitol, que apesar de ser um poliól como o Etileno Glicol e o Glicerol, não apresentaram boas condutividades iônicas, i.e. na ordem de 10^{-6} Scm^{-1} a temperatura ambiente. Também estas amostras formaram filmes rígidos e resistentes que mesmo assim aderiram bem ao vidro. Essas características do ESP a base do plastificante Sorbitol esta relacionado com seu maior tamanho molecular e por ter seis hidroxilas em sua cadeia, tem uma interação mais efetiva, formando ligações momentâneas com a Quitosana, por interações 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 ESP duro e rígido, proporcionando baixas condutividades. Sem ainda levar em conta a constante dielétrica e a viscosidade.

Para finalizar as discussões foi confeccionado ESPs com a inserção do sal trifluoro metano sulfonato de lítio, LiCF_3SO_3 , para analisar sua influência na condutividade e nas propriedades mecânicas.

As amostras contendo sal de lítio na forma de filmes tornaram-se higroscópicas, o que provocou a diminuição da quantidade do plastificante Glicerol para 48%. Mesmo assim, com quantidades elevadas de sal, i.e. acima de 26% de LiCF_3SO_3 , os filmes tem suas propriedades físicas e mecânicas afetadas, como: opacos e muito moles. A melhor condutividade para esse ESP foi com a inserção de 13% de sal, condutividade de $2,19 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente.

Todos estes filmes demonstraram o aumento de condutividade em função da temperatura, sendo o maior valor de σ constatado para os filmes com 59% de Glicerol ($9,54 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) e para o EG ($2,4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$), ambos a temperatura ambiente. Através destas medidas também se constatou o comportamento linear da condutividade em função da temperatura identificado como modelo de condutividade do tipo Arrhenius.

Todas as amostras com bons valores de condutividades iônicas apresentaram muito boa transparência na região visível do espectro eletromagnético, baixas temperaturas T_g e boa homogeneidade superficial.

Os ESPs a base de Quitosana plastificada com EG e Glicerol e contendo HCl apresentaram bons valores de condutividades iônicas, boas propriedades físicas e mecânicas. Desta maneira estas novas amostras podem ser consideradas como bons candidatos a serem aplicados como ESPs em dispositivos eletrocromicos.