

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

YURIKA OKAMOTO IWAKI

**ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS A BASE DE ALGINATO DE
SÓDIO**

São Carlos
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

YURIKA OKAMOTO IWAKI

ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS A BASE DE ALGINATO DE SÓDIO

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

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule.

São Carlos

2010

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Iwaki, Yurika Okamoto

Eletrólitos sólidos poliméricos a base de alginato de sódio./
Yurika Okamoto Iwaki; orientadora Agnieszka Joanna Pawlicka Maule
– São Carlos, 2009.

88 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação
Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de
Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de
Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física
de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade
de São Paulo.

1. Alginato de sódio. 2. Eletrólitos sólidos poliméricos. 3.
Polímeros naturais. 4. Condutividade iônica. I.Título.

Dedico aos meus pais TATUO IWAKI e MITUKO OKAMOTO IWAKI, e aos meus irmãos EDSON, ERIKA e LEONARDO pelo incentivo, compreensão e carinho ao longo do período de elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre me acompanhar e ajudar a superar as dificuldades, protegendo e dando saúde a mim e aos meus queridos.

Aos meus pais Tatuó Iwaki e Mituko Okamoto Iwaki pelo incentivo, apoio e carinho por toda a minha vida.

Aos meus irmãos amados Edson, Erika e Leonardo pela paciência e amizade.

A Professora Agnieszka, pela orientação, dedicação, compreensão e paciência na realização deste trabalho.

Aos meus amigos queridos, Tang Wai Yin William, Dilleys Ferreira da Silva, Juliano Elvis de Oliveira, Janderson Rodrigo de Oliveira, Daniel Lino Teodoro, Vítor Alexandre Garcia Godoy, Henrique Sekiya, Karla Carolina Saqueto, Ellen Raphael, Juliana de Andrade, Lucas Ponez da Mota e Ritamara Mattos, Rodrigo Lins Pagliai, pela ajuda, apoio e paciência concedidos neste trabalho.=D

Aos técnicos do IQSC, Márcio, Mauro e Sylvana pela ajuda concedida.

Ao técnico do IFSC, Ausgusto, pela ajuda concedida.

Aos secretários da Pós-Graduação, Silvio, Victor e Graciele pela paciência e orientação.

A todos os professores da Interunidades que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood. Now is the time to understand more, so that we may fear less.”

— MARIE CURIE (1867 – 1934)

RESUMO

IWAKI, Y. O. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de alginato de sódio**. 2010. 88 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2010.

Este trabalho teve como objetivo a preparação e a caracterização de filmes de alginato de sódio plastificado com glicerol. Foram preparadas amostras de filmes variando a concentração de ácido acético ou de perclorato de lítio, com a finalidade de otimizá-los como eletrólitos sólidos poliméricos (ESP) em dispositivos eletroquímicos, como sensores e baterias. Após o preparo dos filmes estes foram caracterizados por análise elementar (EA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X, termogravimetria (TG), análise térmica mecânica dinâmica (DMTA), espectroscopia de UV-visível, espectroscopia de infravermelho (IR) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os filmes preparados com alginato de sódio foram plastificados com 0,6 g de glicerol e apresentaram transparência nos comprimentos de onda da luz visível, boa condutividade iônica e maleabilidade. Através dos difratogramas de raios-X pode-se observar que os filmes possuem predominantemente caráter amorfo. O filme de alginato de sódio dopado com 0,3 mL ácido acético apresentou a melhor condutividade de $8,7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente e de $1,15 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 80°C , para amostras com quantidades maiores de ácido acético os filmes tornaram-se quebradiços e opacos. Para as amostras preparadas com perclorato de lítio a melhor condutividade obtida foi com o filme preparado utilizando 15% em massa de perclorato de lítio, foi de $3,1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à temperatura ambiente e $1,2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, à 80°C . As análises dos valores de condutividade em função da temperatura das amostras de alginato de sódio revelaram que este segue o modelo Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) de condução, onde a movimentação das cadeias poliméricas auxilia na condução iônica. O valor de energia de ativação foi de $36,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a amostra com 0,3 mL de ácido acético, sendo que a menor energia de ativação encontrada foi de 36 kJ mol^{-1} para a amostra com 0,4 mL de ácido. Para os filmes preparados com 15% em massa de perclorato de lítio foi de $18,43 \text{ kJ mol}^{-1}$. Essas novas membranas se demonstraram

como candidatos promissores para aplicação em diversos dispositivos eletroquímicos.

Palavras-chave: Alginato de sódio. Eletrólitos sólidos poliméricos. Polímeros naturais. Condutividade iônica.

ABSTRACT

IWAKI, Y. O. Solid polymer electrolytes based in sodium alginate. 2010. 88 p. Dissertation (Master) – Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2010.

The aim of this study was the preparation and characterization of sodium alginate membranes plasticized with glycerol. The samples were obtained with different concentration of acetic acid or lithium perchlorate in order to use them as solid polymer electrolytes (SPE) in electrochemical devices, such as sensors and batteries. The films were characterized by elemental analysis (EA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray, thermogravimetry (TG), dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA), UV-visible spectroscopy, infrared spectroscopy (IR) and electrochemical impedance spectroscopy (IES). The samples plasticized with 0.6 g of glycerol showed good transparency, good ionic conductivity and flexibility. X-ray diffractograms evidenced predominantly amorphous state of the samples. The best ionic conductivity results of $8.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature and $1.15 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at 80° C were obtained with sodium alginate samples containing 0.3 mL of acetic acid. Samples with larger amounts of acid became brittle and opaque. The best conductivity values of $3.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature and $1, 2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at 80° C were obtained for the samples containing 15 wt.% of lithium perchlorate.. The analysis of the conductivity as a function of temperature revealed that they follow the Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) conductivity model. The activation energy were 36, 14 kJ mol^{-1} for the sample with 0.3 mL of acetic acid and 36 kJ mol^{-1} for the sample with 0.4 mL of acid. The sample with 15 wt.% of lithium perchlorate showed activation energy of 18.43 kJ mol^{-1} . This new ionic conducting membranes are good candidates to be used as electrolytes in electrochemical devices.

Keywords: Sodium alginate. Solid polymer electrolytes. Natural polymers. Ionic conductivity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura representativa Havorth dos ácidos algínicos a) ácido β -D-manurônico, b) α -D-ácido gulurônico.....	29
Figura 2 – Fragmento da cadeia polimérica de um alginato formada por blocos M, blocos G e blocos MG	30
Figura 3 – Conformação dos blocos constituídos de resíduos: a) ácido α -L-gulurônico e b) β -D-manurônico no ácido algínico.....	30
Figura 4 – Estrutura química do alginato de sódio	31
Figura 5 – Estrutura química do glicerol.....	33
Figura 6 – Modos de solvatação dos cátions Li^+ pelos átomos de oxigênio da cadeia polimérica: (a) solvatação por uma única cadeia; (b) solvatação por duas cadeias.....	34
Figura 7 – Fluxograma de preparação do eletrólito a partir de alginato de sódio.	42
Figura 8 – Difração de raios-X por um cristal	43
Figura 9 – Algumas das principais técnicas termo-analíticas	49
Figura 10 – Curvas de TG em vermelho e sua derivada (DTG) em azul	49
Figura 11 – Diagrama de impedância . Z_i componente imaginário da impedância, Z_r componente real da impedância.....	53
Figura 12 – Representação de um circuito RC em paralelo.	55
Figura 13 – Esquema da célula de condução utilizada durante as medidas de EIE. 1 contato superior (inox), 2 tampa (Teflon®), 3 torneira para encaixe da bomba de vácuo, 4 junta dos tubos, 5 fio de cobre para condução, 6 metal de contato com eletrodo inferior, 7 tampa de Teflon® para junção dos eletrodos, 8 eletrodos superior e inferior, 9 amostra na forma de filme.....	57
Figura 14 – Espectro de FTIR para as amostras de alginato de sódio puro, plastificado com glicerol e com ácido acético.....	62
Figura 15 – Espectro de FTIR para alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo perclorato de lítio.....	62

Figura 16 – Degradação térmica do alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes quantidades de ácido acético.....	64
Figura 17 – Degradação térmica do alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes quantidades de perclorato de lítio.....	65
Figura 18 – Curvas TG(–) e DTG(–) para o alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes concentrações de perclorato de lítio.....	65
Figura 19 – Curvas TG(–) e DTG(–) para o alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes concentrações de ácido acético.....	66
Figura 20 – Difratoograma de raios-X das amostras de pó de alginato de sódio.	67
Figura 21 – Difratoogramas de raios-X de amostras de alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes quantidade de ácido acético.....	68
Figura 22 – Difratoogramas de raio-X para amostras com diferentes concentrações de perclorato de lítio a base de: a) alginato de sódio com alta viscosidade. b) alginato de sódio com média viscosidade, plastificados com glicerol.....	68
Figura 23 – Espectros de UV-vis para os filmes de alginato de sódio com diferentes concentrações de ácido acético.	69
Figura 24 – a) Espectros de UV-vis das amostras a base de alginato de média viscosidade plastificados com glicerol e contendo diferentes concentrações de perclorato de lítio. b) Espectros de UV-vis das amostras a base do alginato de alta viscosidade plastificados com glicerol e contendo diferentes concentrações de perclorato de lítio.	70
Figura 25 – Micrografias dos filmes a base de alginato de sódio com aumento de 1000x: a) com 0,1 mL de ácido acético; b) com 0,3 mL de ácido acético e c) com 0,5 mL de ácido acético.	71
Figura 26 - Micrografias dos filmes a base de alginato de sódio: a) com 12% de perclorato de lítio (1000x); b) com 22% em massa de perclorato de lítio (500x) e c) com 25% em massa de perclorato de lítio (500x).	71
Figura 27 – Condutividade iônica dos filmes de alginato de lítio com diferentes quantidades de ácido acético.....	73
Figura 28 – Variação do log da condutividade iônica em função da concentração de ácido acético dos ESPs a base de alginato plastificado com glicerol a temperatura ambiente.....	73

Figura 29 – Condutividade iônica das membranas de alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes concentrações de perclorato de lítio.	74
Figura 30 – Variação do log da condutividade iônica em função da concentração de ácido acético dos ESPs a base de alginato plastificado com glicerol a temperatura ambiente.....	75
Figura 31 – Curvas das DMTAs para amostras de alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes concentrações de: a) ácido acético e b) perclorato de lítio.....	75
Figura 32 – Gráficos do $\log (\sigma \times T^{1/2}) \times 1000 / (T - T_0)$ para as amostras de alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo: a) ácido acético e b) perclorato de lítio, com diferentes concentrações.....	76
Figura 33 – Gráficos de energia de ativação para amostras de alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes concentrações de: a) ácido acético e b) perclorato de lítio.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Proporção das unidades M e G em diferentes fontes de ácido algínico	29
Tabela 2 - Tabela dos elementos de circuito para impedância AC, onde i representa a componente imaginária, ω a representa a frequência de oscilação, C é a capacitância e R a resistência	56
Tabela 3 – Teores de C, H, O, N e S obtidos no alginato de sódio	63
Tabela 4 – Espessura dos filmes a base de alginato de sódio.....	69
Tabela 5 – Espessura dos filmes a base de alginato de alta viscosidade plastificado com glicerol e contendo lítio	70

LISTA DE SIGLAS

<i>AC</i>	Corrente alternada
<i>AE</i>	Análise elementar
<i>Ba</i>	Bário
<i>Ca</i>	Cálcio
<i>CAQI</i>	Centro de Análises Químicas Instrumentais
<i>DC</i>	Corrente contínua
<i>DSC</i>	Calorimetria diferencial de varredura
<i>EIE</i>	Espectroscopia de impedância eletroquímica
<i>ESP</i>	Eletrólitos sólidos poliméricos
<i>Fe</i>	Ferro
<i>FTIR</i>	Espectroscopia na região do infravermelho
<i>G</i>	Ácido α -L-gulurônico
<i>H</i>	Hidrogênio
<i>Halg</i>	Ácido algínico
<i>Hg</i>	Mercúrio
<i>IQSC</i>	Instituto de Química de São Carlos
<i>K</i>	Potássio
<i>Li</i>	Lítio
<i>LiBr</i>	Brometo de lítio
<i>LiBF₄</i>	Tetrafluorborato de lítio
<i>LiClO₄</i>	Perclorato de lítio
<i>LiCF₃SO₃</i>	Trifluormetanosulfonato de lítio
<i>LiN(SO₂CF₃)₂</i>	bis-trifluormetanosufonimidato de lítio
<i>M</i>	Ácido β -D-manurônico
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
<i>Mg</i>	Magnésio
<i>Pb</i>	Chumbo
<i>PEO</i>	Poli(óxido de etileno)
<i>pH</i>	Potencial hidrogeniônico
<i>RC</i>	Resistor-capacitor
<i>Sr</i>	Estrôncio

T_g	Temperatura de transição vítrea
TG	Termogravimetria
UV-vis	Espectroscopia no ultravioleta-visível
VTF	Vogel-Tammam-Fulcher
WLF	William-Landel-Ferry

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
A	Absorbância
c	Concentração da amostra
E'	Módulo de elasticidade
E''	Módulo de dissipação viscosa
I	Radiação transmitida pela amostra
I_0	Radiação incidente na amostra
$\tan \delta$	Amortecimento mecânico ou atrito interno
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
Z*	Impedância total
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de incidência
ε	Coefficiente de absorvidade molar
ω	Frequência angular

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 ÁCIDO ALGÍNICO	27
1.2 ESTRUTURA.....	28
1.3 ALGINATO DE SÓDIO	31
1.4 PROPRIEDADES DOS ALGINATOS	31
1.5 PLASTIFICANTES.....	32
1.6 ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS.....	33
1.7 ELETRÓLITOS SÓLIDOS A BASE DE POLÍMEROS NATURAIS.....	36
1.8 APLICAÇÕES DOS ALGINATOS.....	39
2 OBJETIVOS	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS	41
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42
3.2.1 Difração de raios-X	42
3.2.2 Análise elementar (AE)	44
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
3.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	46
3.2.5 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis).....	47
3.2.6 Análises térmicas	48
3.2.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)	61
4.2 ANÁLISE ELEMENTAR.....	62
4.3 TERMOGRAVIMETRIA	63
4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	66
4.5 ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS.....	69
4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	70
4.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	71
5 CONCLUSÕES	78
REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

1.1 ÁCIDO ALGÍNICO

Os derivados do alginatos são obtidos através do ácido algínico (Halg), este é um biopolímero linear, constituído por unidades monoméricas dos ácidos D-manurônico e L-gulurônico, encontrado na parede celular de algas marrons geralmente na forma de um sal de cálcio, magnésio, sódio e potássio ^{1,2}. Os alginatos são polissacarídeos que vem sendo usados em vários setores industriais podendo ser preparados substituindo íons H⁺ do ácido por cátions mono ou divalentes³. As algas marrons da família das feofíceas constituem a principal matéria prima para a obtenção dos alginatos.

O ácido algínico foi isolado de algas marrons pela primeira vez pelo inglês Edward Stanford (1881) ¹. Em 1929 houve a produção pela companhia Kelco, uma divisão da Merck na Califórnia ⁶, no mesmo ano os alginatos foram utilizados na indústria alimentícia como estabilizantes para sorvetes ². Em 1934 iniciou-se a produção limitada na Grã Bretanha e mais tarde, durante a Segunda Guerra mundial, teve inicio a produção na Noruega, França e Japão ⁶. Com o desenvolvimento do alginato de propileno glicol em 1944, houve um aumento do uso destes compostos como aditivos em alimentos e na indústria em geral¹. Em 2001 no mundo inteiro mais de 36.000 toneladas de alginatos foram produzidas, sendo os principais produtores a Europa e a Ásia ⁴.

Na natureza o ácido algínico é um polinânion que é encontrado associado a diferentes cátions de sais dissociados no mar. Dentro das algas o mesmo se comporta como um material de troca iônica, que na forma de sal sofre uma reação de troca de base em equilíbrio com os sais presentes no mar. Por isso o ácido algínico é encontrado como um gel insolúvel, devido à reticulação com íons Ca²⁺ e em menor proporção com íons Sr²⁺ ⁵.

As algas marrons são pertencentes à classe *Phaeophyceae* e são a principal fonte de obtenção do ácido algínico (polissacarídeo mais abundante nestas algas), representando até 40% de sua massa seca ^{2,6}. As principais algas utilizadas para a produção comercial de alginatos são:

- *Macrocystis pyrifera* (costa da América do Norte e do Sul, Nova Zelândia, Austrália e África);
- Algumas espécies de *Laminaria* (Europa e no Japão);
- *Ascophyllum nodosum* (Europa);
- *Ecklonia species* (África do Sul) ².

A quantidade e qualidade dos alginatos extraídos dependem das espécies de algas e a época da colheita. A produção total de alginato é de cerca de 40.000 toneladas por ano e cerca de 30% é utilizado na indústria alimentar.

O processo de obtenção do ácido algínico e de seus sais é feito com a extração alcalina com carbonato de sódio da massa de algas, obtendo-se um extrato composto de alginato de sódio solúvel e resíduos insolúveis de algas, que são separados por filtração. Pode ser adicionado à solução de alginato de sódio, cloreto de cálcio ou ácido clorídrico, provocando a precipitação, respectivamente, de polímero na forma de alginato de cálcio ou ácido algínico. Se o processo é utilizando cloreto de cálcio, adiciona-se ácido clorídrico ao sal de cálcio para precipitá-lo na forma de ácido algínico. Após a precipitação, o ácido algínico pode ser tratado com a base adequada para a obtenção do sal desejado ^{1,6}.

Este processo, que utiliza cloreto de cálcio, produz polímero na forma de fibras, que podem ser separadas facilmente ao contrário do processo direto, no qual o ácido algínico forma um precipitado gelatinoso cuja separação é difícil, podendo diminuir consideravelmente o rendimento do processo de obtenção ⁶. Embora as algas marrons sejam a fonte utilizada para a produção comercial do ácido algínico, algumas bactérias também são capazes de sintetizá-lo na forma de polissacarídeo capsular que serve para a fabricação de vacinas. Entre elas estão a *Azotobacter vinelandii*, a *Azotobacter chroococcum* e algumas espécies do gênero *Pseudomonas* ⁷.

1.2 ESTRUTURA

O ácido algínico é um heteropolissacarídeo linear composto por dois ácidos urônicos, o ácido β -D-manurônico (M) e o ácido α -L-gulurônico (G), unidos por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4) em três tipos de segmentos poliméricos:

- Blocos M constituídos por monossacarídeos de ácido D-manurônico;

- Blocos G constituídos por monossacarídeos de ácido *L*-gulurônico;
- Blocos MG constituídos por monossacarídeos de ácido *D*-manurônico e ácido *L*-gulurônico ⁸.

Embora o alginato purificado fosse produzido por Krefting em 1863 ⁹, a estrutura foi determinada somente no final de 1955 ⁹.

Uma estrutura representativa dos ácidos algínicos está mostrada na Figura 1.

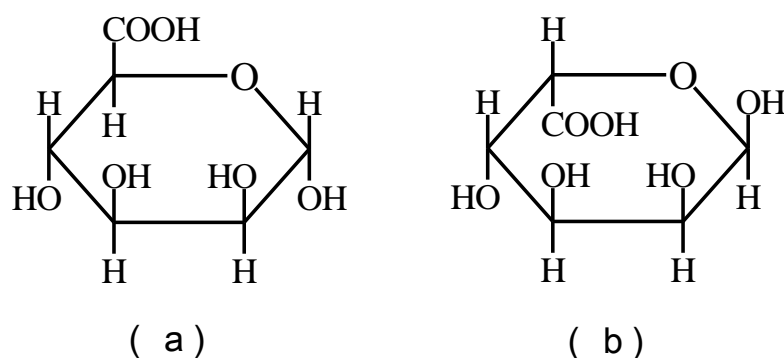


Figura 1 – Estrutura representativa Haworth dos ácidos algínicos a) ácido β -D-manurônico, b) α -D-ácido gulurônico.

A razão entre as unidades M e G e a quantidade relativa dos três segmentos poliméricos varia com a fonte de obtenção. Assim, os alginatos extraídos de algas marinhas distintas apresentam composição e estrutura poliméricas diferentes e, conseqüentemente, suas propriedades também são diferentes (tabela 1) ^{1,10}, que por sua vez determinam sua interação com os íons metálicos.

Tabela 1 – Proporção das unidades M e G em diferentes fontes de ácido algínico ¹⁰

Fonte	%M	%G	%Alternada
<i>M. pyrifera</i>	40,6	17,7	41,7
<i>A. nodosum</i>	38,4	20,7	41
<i>L hyperborea</i>	12,7	60,5	26,8

Uma diferença importante é observada na característica dos géis. Alginatos com maior porcentagem de blocos G formam géis mais rígidos e quebradiços, que podem sofrer sinérese, i.e. a expulsão de líquido do gel. Já os géis de alginatos com maior porcentagem de blocos M são mais elásticos e dificilmente sofrem sinérese ¹.

A forma do polímero depende do tipo de bloco predominante na cadeia polimérica. Regiões onde predominam os blocos M adquirem forma linear, já regiões

onde há predominância de blocos G adquirem uma forma ondulada, como pode ser visto na Figura 2, isso ocorre devido à orientação das ligações glicosídicas ⁸.

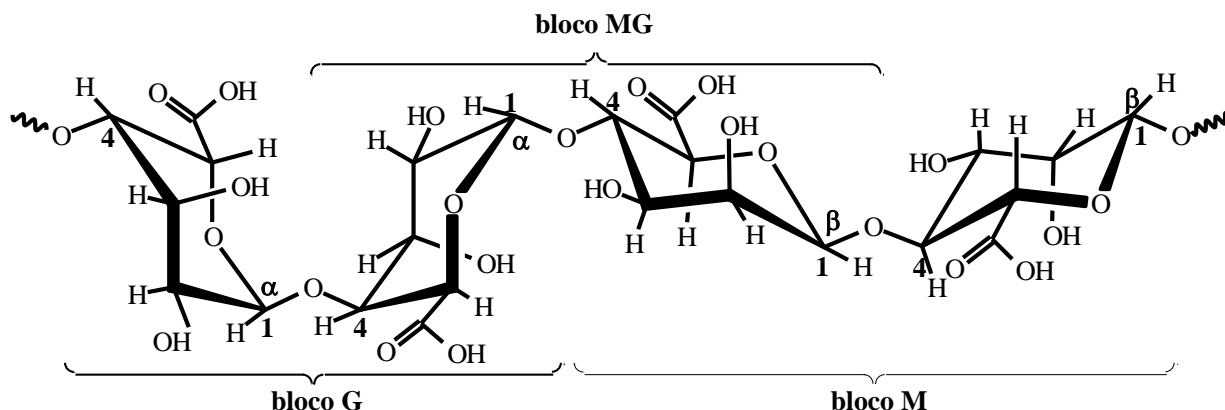


Figura 2 – Fragmento da cadeia polimérica de um alginato formada por blocos M, blocos G e blocos MG ¹¹.

A conformação glicosídica nos blocos constituídos de ácido 1,4- β -D-manurônico são do tipo equatorial-equatorial e para os blocos constituídos de ácido 1,4- α -L-gulurônico são do tipo axial-axial ¹² (Figura 3).

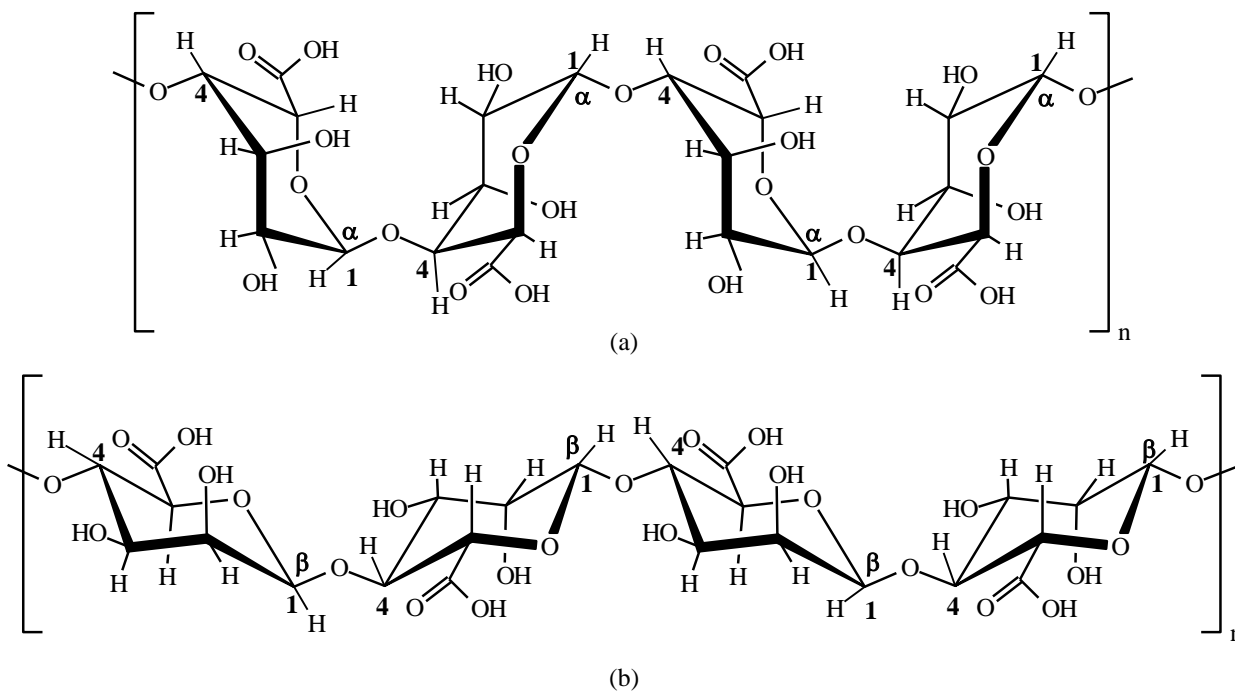


Figura 3 – Conformação dos blocos constituídos de resíduos: a) ácido α -L-gulurônico e b) β -D-manurônico no ácido alginato ¹¹.

1.3 ALGINATO DE SÓDIO

O alginato de sódio, o alginato mais empregado na indústria, é um sal proveniente do ácido algínico comumente utilizado na indústria alimentícia como espessante e emulsificante ¹³. A Figura 4 mostra o fragmento da estrutura do alginato de sódio como sal de sódio do ácido algínico.

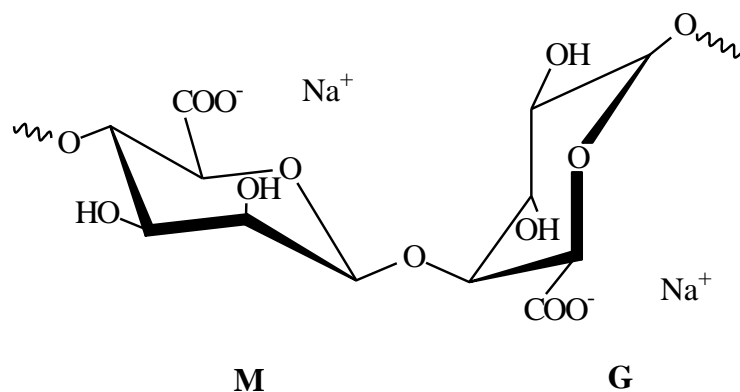


Figura 4 – Estrutura química do alginato de sódio ¹¹.

1.4 PROPRIEDADES DOS ALGINATOS

A viscosidade é a propriedade fundamental das soluções de alginatos, pois proporciona a estes compostos características únicas como espessantes, estabilizantes e geleificantes ¹⁴. Pode ser utilizado tanto para aplicações comerciais como científicas e a viscosidade de suas soluções é devido às interações do tipo ligação de hidrogênio entre os grupos polares da estrutura polimérica, especialmente a hidroxila, com os solventes hidroxilados, como a água ¹⁵.

A massa molar e a concentração do polímero são alguns dos fatores que influenciam na viscosidade das soluções de alginatos. Polímeros com maior massa molar ou maior concentração de alginato resultarão em soluções mais viscosas. Comercialmente, a viscosidade das soluções é controlada através da concentração dos polímeros ⁶. Quanto à temperatura, a viscosidade das soluções diminui com o aumento da temperatura. Em relação à força iônica, a viscosidade diminui quando se adicionam sais de cátions monovalentes, pois os polímeros em solução se contraem com o aumento da força iônica, ao contrário do que ocorre quando se adicionam cátions polivalentes, principalmente Ca²⁺, onde a viscosidade aumenta ⁶.

A presença de compostos que competem com as moléculas de alginatos pela água necessária para sua hidratação representa um dos fatores químicos que diminui a solubilidade dos alginatos em água. Estes compostos podem ser açúcares, proteínas, amido e sais de cátions monovalentes, como o cloreto de sódio ⁶. Quantidades pequenas de cátions polivalentes na solução de alginato inibem a hidratação destes que em concentrações elevadas, provocam a precipitação do biopolímero.

Os alginatos são insolúveis em solventes miscíveis com a água em geral, como alcoóis e cetonas ⁵. Em soluções aquosas (1 %), os alginatos precipitam após adição de aproximadamente 30% destes solventes orgânicos ¹⁶. Devido à presença de grupos carboxila e hidroxila na cadeia polimérica, o ácido algínico apresenta forte interação com diversos íons metálicos. Esta propriedade é muito utilizada em várias aplicações, principalmente na área ambiental, para a remoção de metais de águas residuárias ¹⁷.

1.5 PLASTIFICANTES

Plastificantes são moléculas pequenas, de baixa volatilidade, orgânicos e de natureza química similar a do polímero usado na constituição de um filme ou membrana. Quando adicionados à solução de polímeros, eles aumentam o volume livre da molécula através da modificação da organização molecular da rede polimérica ^{18,19}. O plastificante tem como objetivo aumentar a flexibilidade, extensibilidade e distendibilidade, diminuir a resistência mecânica, temperatura de transição vítrea (T_g), cristalinidade e servir como barreira para gases. Isso ocorre devido às propriedades higroscópicas do plastificante que promove a quebra das interações entre as cadeias poliméricas (intermoleculares), aumentando assim as interações entre o polímero e o plastificante, e diminui a coesão das moléculas poliméricas e o volume livre ^{18,20}. Há várias considerações que devem ser levadas em conta para a escolha de um plastificante, como a compatibilidade, permanência, envelhecimento e seu efeito sobre outras propriedades. O plastificante deve ser capaz de se misturar homoganeamente e permanecer dissolvido quando resfriado a temperatura ambiente, para isso é necessário que tenha baixa pressão de vapor e

baixa taxa de difusão no polímero, mantendo estabilidade quando misturado ao material polimérico durante sua vida útil ²¹.

Neste trabalho foi utilizado como matriz polimérica o alginato de sódio e como plastificante foi escolhido o glicerol (Figura 5). Foram obtidos filmes transparentes com boas propriedades mecânicas e de adesão.

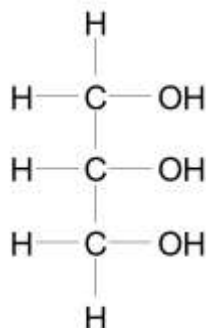


Figura 5 – Estrutura química do glicerol.

1.6 ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS

Os polímeros sempre foram considerados materiais isolantes até que Alan MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideki Shirakawa, a partir dos anos 70 descobriram e pesquisaram a condutividade elétrica dos polímeros conjugados que na seqüência lhes rendeu o Premio Nobel do ano 2000 na área de Química. Além disso, os três pesquisadores demonstraram a possibilidade de outras modernas aplicações de polímeros em substituição aos metais ou algumas cerâmicas como eletroluminescência e eletrocromismo entre outros.

Também na mesma época, em 1973, Fenton e col. ²² publicaram artigo sobre a condutividade iônica do complexo poli(óxido de etileno) (PEO) e complexos de metais alcalinos. Logo em seguida Michel Armand ²³ fez a observação "*... but it is realistic to expect that in the near future a whole set of electrolytes will be available for either Li, Na or K. Especially thin film polymers will be suitable for an all solid state system, as a good contact is easily achieved with soft materials ...*", que despertou grande interesse de vários outros grupos de pesquisa que começaram se interessar pelo assunto de eletrólitos sólidos poliméricos, tentando propiciar a estes novos materiais a condutividade iônica próxima aos eletrólitos líquidos através de modificações como também através da incorporação de outras substâncias que possam aumentar a mobilidade de portadores de carga ^{24, 25}.

Os materiais poliméricos que contêm uma grande quantidade de plastificantes adicionados a sua estrutura, os chamados como géis poliméricos (embora géis não necessariamente precisem conter plastificantes), foram os primeiros materiais utilizados para a substituição dos eletrólitos líquidos ²¹. Estes materiais apesar de apresentarem bom desempenho relacionado à alta mobilidade iônica e alta concentração de transportadores de carga, não possuem estabilidade química e eletroquímica adequada. Assim, cresceu o interesse em desenvolver um eletrólito sólido polimérico com características de estabilidade em contato com os materiais oxidantes, resistência e flexibilidade mecânica e baixo custo ²⁶.

As pesquisas têm enfatizado o desenvolvimento de eletrólitos sólidos poliméricos (ESP), ou seja, materiais que consistem em um sal dissolvido em uma matriz polimérica ou condutores protônicos, que representam uma alternativa promissora para a substituição de condutores iônicos sólidos como a cerâmica, β -alumina sódica, vidros e cristais inorgânicos, que demonstram o transporte de carga e a condutividade iônica de 100 até 1000 vezes maior que nos eletrólitos sólidos poliméricos ^{27,28}, para aplicação em dispositivos electrocrômicos, sensores, baterias e células solares.

A obtenção de um ESP consiste na dissociação do sal na matriz polimérica com a formação de cátions Li^+ , que inicialmente coordenam-se com as espécies capazes de solvatá-los ²⁹. Os polímeros que contêm átomos doadores de elétrons, como os oxigênios permitem a solvatação adequada das espécies responsáveis pela condução. A Figura 6 mostra esquematicamente as interações de solvatação dos íons Li^+ pelos segmentos de cadeia polimérica que contêm átomos de oxigênio.

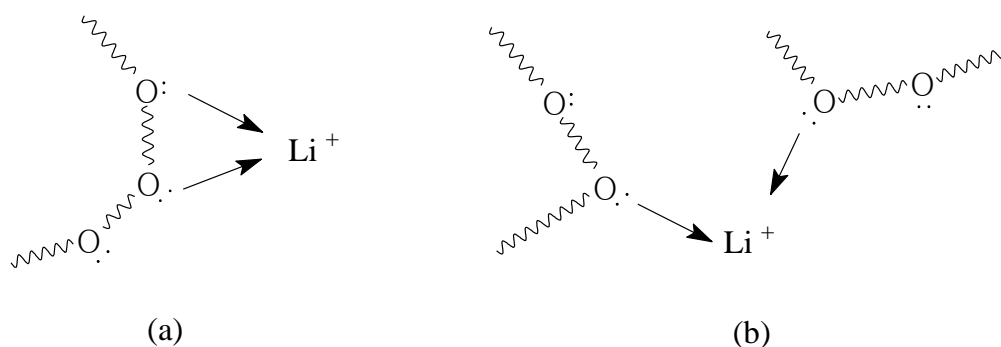


Figura 6 – Modos de solvatação dos cátions Li^+ pelos átomos de oxigênio da cadeia polimérica: (a) solvatação por uma única cadeia; (b) solvatação por duas cadeias.

O transporte iônico em ESPs pode ser tratado como a difusão de partículas na matriz polimérica através da sua transferência entre os sítios de solvatação³⁰. Este processo de migração encontra-se associado à movimentação das cadeias poliméricas^{30,31}. Desta forma, a condutividade iônica depende de uma série de parâmetros que influenciam a mobilidade das cadeias. Dentre eles encontram-se a massa molar do polímero, funcionalização dos grupos terminais, grau de cristalinidade, concentração do sal e tamanho das espécies iônicas e parâmetros externos como temperatura e pressão³⁰.

A associação iônica a altas concentrações de sal é um fator determinante no transporte de carga. Assim, a condutividade aumenta com a inserção de sal no eletrólito até um valor limite, após este máximo ocorre a diminuição da condutividade com o aumento da concentração de sal, pois ocorre a associação iônica e aumento da viscosidade e da temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema³². Soma-se a isso o fato da condutividade iônica não poder ser explicada somente pela quantidade de cátions introduzida na matriz

A natureza do sal também influencia a condutividade, em geral, os sais de lítio com ânions volumosos e com baixas energias reticulares, como LiClO_4 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 e $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ promovem alta condutividade comparados com os haletos, LiCl e LiBr que possuem relativamente alta energia reticular. A dissolução do sal de lítio no polímero ocorre quando a energia de solvatação do polímero com o Li^+ é maior do que a energia reticular do sal³³.

Os melhores valores de condutividade são obtidos com sais que possuem energia de arranjo relativamente pequena devido a um ânion volumoso que seja a base conjugada de um ácido forte. Quando o anion é volumoso como no caso do complexo iônico, a deslocalização da carga negativa ocorre com a redução da interação íon-íon, conseqüentemente tem-se um alto valor da condutividade¹⁶. Por outro lado o polímero deve ter baixa energia coesiva e uma alta flexibilidade, favorecidas por uma baixa T_g , pois 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^{34,35}.

Sircar e colaboradores³⁶ correlacionaram a transição de fases (cristalina e amorfa), observadas por técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e

termogravimetria (TG), com o comportamento iônico dos complexos polímero/sal no sistema poli(óxido de etileno)/LiBF₄ (PEO/LiBF₄). Observou-se que com o aumento da quantidade de sal na matriz polimérica a condutividade iônica aumenta rapidamente devido ao aumento do número de espécies responsáveis pela condução. Entretanto, a altas concentrações de sal a viscosidade do sistema aumenta e a mobilidade iônica tende a diminuir. Este decréscimo é devido não somente à redução da mobilidade dos íons, mas também à formação de pares iônicos neutros (sal livre) o que faz diminuir o número de espécies transportadoras de cargas ligadas ao polímero, com conseqüente redução da condutividade. Foi também demonstrado que esta aumenta com o aumento de temperatura, não só devido à diminuição da cristalinidade, mas como conseqüência da dissociação do sal livre. Esta correlação entre a condução iônica e as propriedades viscoelásticas e temperatura do sistema foi também observada por Magistris e Singh ³⁷.

As medidas de condutividade iônica em função da temperatura também podem revelar os mecanismos que governam a condutividade iônica. Quando a movimentação dos íons não resulta do compartilhamento da movimentação da matriz polímero, ou seja, os íons “saltam” de um sítio de solvatação para outro, observa-se um comportamento da condutividade em função da temperatura regida pela equação de Arrhenius. Entretanto, quando o transporte dos íons é feito com o auxílio dos movimentos da cadeia polimérica da matriz onde o sal é dissolvido, explica-se em termos de um comportamento com relação ao modelo Vogel-Tammam-Fulcher (VTF) e/ou Williams-Landel-Ferry (WLF) ³⁸.

1.7 ELETRÓLITOS SÓLIDOS A BASE DE POLÍMEROS NATURAIS

Nos últimos 30 anos os eletrólitos sólidos poliméricos (ESPs) têm sido pesquisados, desde a sua descoberta por Peter V. Wright ³⁹, e que M.Armand destacou como possível substituto aos outros eletrólitos, como inorgânicos.

Diversos polímeros naturais (ou biopolímeros) têm sido estudados atualmente para o desenvolvimento de novos materiais que possam servir como substitutos dos polímeros convencionais, devido a questões relacionadas com o meio ambiente, como reciclagem e biodegradabilidade ⁴⁰.

Os biopolímeros são, em sua grande maioria, macromoléculas constituídas por polissacarídeos, poliésteres, poliamidas ou poliaminas, por exemplo, amido, celulose, caseína, poli(hidroxibutirato), poli- ϵ -caprolactona, etc. Mas ao contrário dos polímeros sintéticos constituídos com as mesmas estruturas dos biopolímeros, esses últimos são ou produzidos por sistemas biológicos, como microorganismos, plantas e animais, ou são sintetizados quimicamente a partir de materiais de origem biológica, como aminoácidos, açúcares, entre outros ⁴¹, como é caso dos alginatos, polissacarídeos extraídos da parede celular de determinadas algas ^{1,2}.

A substituição de polímeros sintéticos por biopolímeros é feita visando a redução da energia consumida e a emissão de gases nocivos na natureza, durante a produção de polímeros sintéticos ²⁵. A substituição dos polímeros sintéticos pelos biopolímeros também é estudada por conta de seu baixo custo, da rápida degradação, (quando comparado os polímeros sintéticos), da substituição de fontes primárias esgotáveis (petróleo, gás natural, entre outras), por fontes de matéria prima renováveis ^{42,43}.

No campo da eletrônica orgânica a utilização de biopolímeros na produção de eletrodos sólidos poliméricos para aplicação em dispositivos eletrônicos, electrocrômicos, optoeletrônicos, como cristais líquidos, sensores, transistores, janelas electrocrômicas, entre outros, vêm ganhando espaço ⁴⁴.

Os ESPs são soluções sólidas de sais de metais dissociados em uma matriz polimérica que se tornam condutores iônicos. Apesar de apresentarem boa condutividade, a maioria dos sistemas poliméricos apresenta problemas quanto a cristalinidade dos polímeros ²⁰. A utilização de plastificantes é uma maneira utilizada para redução da cristalinidade dos sistemas, uma vez que este aumenta a separação entre as cadeias diminuindo a temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema, ou seja, o polímero se torna mais amorfo e com isso favorece a condutividade do material.

Há outros modos de mudança nas propriedades funcionais do polímero que podem ser utilizadas tais como enxertia, eterificação, esterificação e reações de reticulação ²⁵. LeNest et al (1994) relatou a possibilidade de obtenção de ESPs em rede por enchertia de hidroxietilcelulose (HEC) e hidroxipropilcelulose (HPC) com diisocianatos de poli(óxido de etileno) ⁴⁵.

Nas reações de enchertia, há o entrecruzamento de cadeias e com isso, a formação de redes poliméricas, as quais, na seqüência adiciona-se ácido ou sal

metálico para formação de uma solução sólida e condutora iônica. Um exemplo desta técnica é a transformação química nas reações de oxidação de grupos hidroxila da hidroxipropilcelulose (HPC) em grupos de cetona que foram submetidos a reações de enxertia com diamina de poli(óxido de propileno) resultando em redes por meio de ligações imina⁶⁶. No nosso grupo de pesquisa do Instituto de Química de São Carlos, Gilmara Machado, em 2004, estudou os ESPs a base de HPC enxertada e hidroxietilcelulose (HEC) plastificada.

Além dos derivados de celulose, vários tipos de sistemas vêm sendo estudados obtendo resultados satisfatórios na fabricação de ESPs, dentre eles podemos citar amido^{48,49}, quitosana⁴⁷, gelatina⁵⁰ e borracha natural⁴⁶.

A celulose e seus derivados têm mostrado bons resultados quanto à formação de filmes com boas propriedades mecânicas e condutividade. A quitosana é um dos polímeros mais estudados atualmente, pois apresenta propriedades como biocompatibilidade e bioatividade utilizadas em aplicações industriais, farmacêuticas e biomédicas. É um componente encontrado na estrutura dos crustáceos e é um derivado da quitina também encontrado em algumas plantas²⁵. Esse polissacarídeo pode ser facilmente moldado na forma de filmes, e devido aos seus grupos amina distribuídos de forma regular nas cadeias se torna um polieletrólito catiônico com a adição de ácido⁴⁷. Ele também pode dissolver sais, tais como o perclorato de lítio promovendo condutividade sendo assim um bom candidato como ESP.

Outro polissacarídeo que vem sendo estudado como ESP é o amido, que devido a sua rica variedade na natureza se torna um material muito interessante. É encontrado como material de reserva dos tecidos de armazenamento nas plantas^{48,49}. Possui boa capacidade de formar filmes com boa resistência mecânica²⁵. Em nosso grupo, Douglas Dragunski (2003)⁴⁷ e Ellen Raphael (2006)⁴⁹ produziram ESPs de amido obtendo bons resultados. A amostra a base de amido oxidadoacetilado apresentou maior valor de condutividade iônica com 8[O]/[Li] sendo $2,35 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. A amostra a base de amido acetilado teve sua condutividade maior para 10[O]/[Li], sendo $4,61 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ e a amostra a base de amido nativo com 12[O]/[Li], sendo $8,37 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ⁴⁹.

Há outros possíveis candidatos a estudo de ESPs tais como o agar que é semelhante ao amido sendo uma mistura heterogênea de dois polissacarídeos: agarpectina e agarose. Estes vêm sendo estudados com a adição de ácido acético apresentando boa condutividade⁵¹. A condutividade dos ESPs a base de agar com

50% de ácido acético foram de $1,1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ⁵¹. A gelatina é um outro polissacarídeo estudado como ESPs que apresentou condutividade de $1,63 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, para 22,2% de ácido acético ⁵⁰. Neste trabalho preparamos e caracterizamos o polissacarídeo alginato de sódio como ESP.

1.8 APLICAÇÕES DOS ALGINATOS

Os alginatos possuem muitas aplicações, em geral são utilizados na área alimentícia, industrial, biotecnológica e farmacêutica. Estas propriedades são relacionadas, principalmente, com sua capacidade de formação de géis, emulsões estáveis, filmes (tintas, vernizes, papeis especiais) e retenção de água. O emprego dos sais de ácido algínico na preparação de moldes dentários de secagem rápida deve-se à seletividade de cátions, que forma sais solúveis em água com Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Li^+ e Fe e insolúveis com Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb , Hg , Sr . Seu uso na indústria alimentícia expandiu-se com os chamados alimentos fabricados (imitação de frutos, como cerejas e pimentões, cebolas, análogos de carne e pescados) ¹³.

O alginato também é utilizado com fins de aplicações biotecnológicas destacando-se o encapsulamento de organismos e células de animais ou plantas vivas, que podem ser usadas como produtores de metabólitos. O processo é conhecido como sistema tecnológico de imobilização de bio-conversores (células vivas ou mortas, mas enzimaticamente ativas, organelas ou certas enzimas) ³⁷. Neste trabalho iremos estudar as propriedades do alginato de sódio como ESPs, estudando sua condutividade adicionando-se ácido acético ou perclorato de lítio como meio de condução iônica.

2 OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho foram: a preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir de alginato de sódio devido aos seus ótimos valores da condutividade iônica, baixo custo, boa estabilidade eletroquímica, boa transparência na região visível e preparação simples.

Para obter melhores valores de condutividade iônica das amostras plastificadas, o objetivo foi à escolha da melhor quantidade de plastificante, sal de lítio (LiClO_4) e/ou ácido acético sobre a condutividade iônica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS

Para a realização deste trabalho, utilizaram-se como reagentes dois tipos de alginato de sódio (Sigma), um de alta viscosidade doado pela professora Margarita Hernández da Universidade de Cuba e um de média viscosidade (Sigma-Aldrich), glicerol (Synth), ácido acético glacial (Qhemis), água deionizada (Milli-Q) e perclorato de lítio (Aldrich).

Pesou-se 0,6 g de glicerol em um béquer de 100 mL, acrescentou-se 10 mL de água deionizada e submeteu-se a aquecimento com agitação eletromagnética, a uma temperatura de 80 °C. Pesou-se 0,6 g de alginato de sódio e despejou-se uma pequena quantidade dentro do béquer, aumentando a quantidade de água deionizada e a temperatura gradativamente até 160 °C e acrescentando o restante do alginato até a sua dissolução completa. Após a dissolução do alginato adicionou-se quantidades variadas de ácido acético glacial para obtenção de várias amostras. Também variou-se a quantidade de perclorato de lítio (LiClO_4) substituindo-se o ácido acético em cada amostra para comparação de condutividades. O fluxograma de preparação das amostras está apresentado na Figura 7, abaixo. É necessário ressaltar que o ácido acético é bastante volátil e as concentrações nas membranas não são exatamente as mesmas que as usadas na preparação. Contudo, como é difícil de analisar a concentração exata de ácido acético nestas amostras considerou-se, como referência os valores iniciais introduzidos, de modo análogo aos trabalhos com blendas de agar com ácido acético ⁵¹.

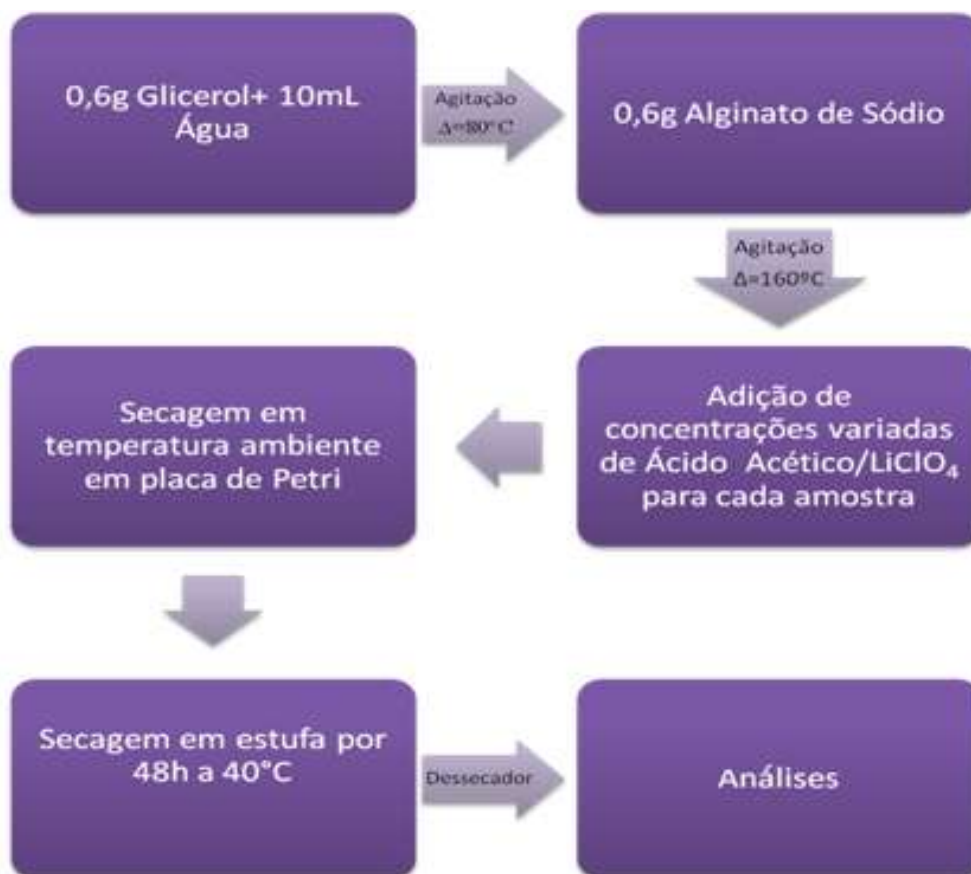


Figura 7 – Fluxograma de preparação do eletrólito a partir de alginato de sódio.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras obtidas na forma de géis/membranas foram caracterizadas através de seguintes técnicas de análise:

3.2.1 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 ⁵² dos compostos químicos. A Figura 8 mostra um feixe monocromático de raios-X, com comprimento de onda λ , incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d de uma amostra de cristal ⁵³. 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 ^{52,53}. Só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ ⁵³.

Comprimentos de onda bem determinados (produzidos por um tubo de raios X e selecionados por difração), são usados em análises de cristais. Quando este feixe definido difrata em um cristal desconhecido, a medida dos ângulos de difração dos raios emergentes pode explicar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina.

Por exemplo (Figura 8), o feixe difratado pelo segundo plano (B) de átomos percorre uma distância $SQ + QT$ a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos (A). A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$SQ + QT = n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{onde } n = 1, 2, 3, 4, \dots) \quad (1)$$

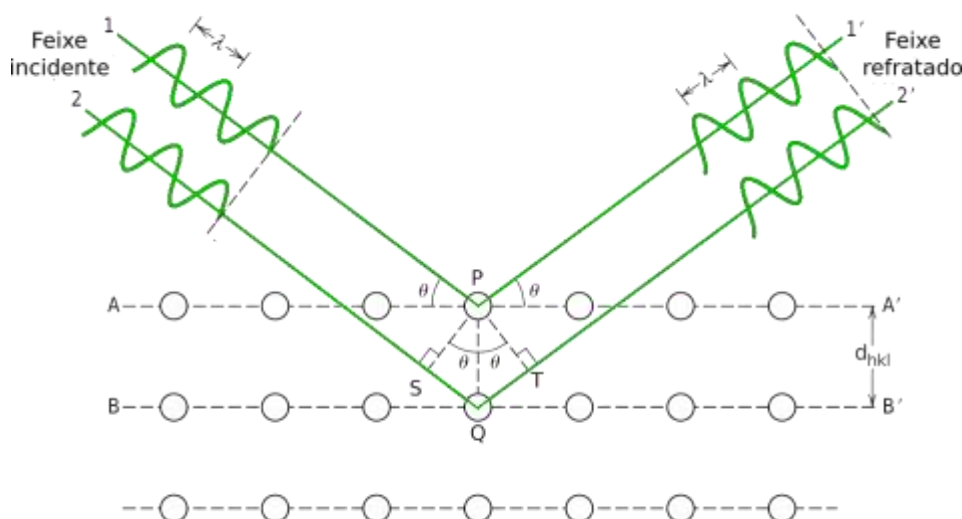


Figura 8 – Difração de raios-X por um cristal ⁵⁴.

Esta equação é conhecida como lei de Bragg e os ângulos para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg. Observa-se, a partir da equação 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^{55, 56}.

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 há cristalinidade nas membranas obtidas. Os difratogramas foram obtidos com difratômetro universal de raios-X RIGAKU, com tubo de cobre, a potência $m = 50 \text{ KV}/100 \text{ mA}$ em um intervalo de ângulo de $5 - 40^\circ (2\theta)$ sobre os filmes à temperatura ambiente.

3.2.2 Análise elementar (AE)

Existe hoje, uma variedade de instrumentos para a análise de um ou mais elementos comumente encontrados em compostos orgânicos como carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio. Esses instrumentos estão baseados na oxidação dos compostos orgânicos em alta temperatura, que converte os elementos de interesse em moléculas gasosas⁵⁷.

Em alguns instrumentos, os gases são separados em uma coluna cromatográfica, enquanto outras separações estão baseadas em absorvedores específicos. Na maioria dos instrumentos, a detecção da condutividade térmica serve para completar as determinações. Geralmente, estão equipados com dispositivos que automaticamente carregam amostras de massa determinada para a área de combustão⁵⁷.

O equipamento utilizado para realização da análise elementar do pó de alginato de sódio foi CHNS-O: CE Instruments/EA 1110, que efetua análise dos seguintes elementos químicos: C,H,N,S. As análises foram feitas na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI), no Instituto de Química de São Carlos (IQSC).

3.2.3 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 (5 nm), 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. A microscopia eletrônica fornece informações morfológicas e topográficas necessárias para se analisar a superfície do sólido ⁵⁸.

Para se obter uma imagem por MEV, a superfície de uma amostra sólida é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons finamente focalizado ou com uma sonda apropriada. O rastreamento é um padrão de varredura no qual um feixe de elétrons é deslocado sobre a superfície em linha reta (direção x); depois retorna à posição inicial e finalmente é deslocado para baixo (direção y) com um incremento padrão. Esse processo é repetido até que uma área desejada da superfície tenha sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido acima da superfície (direção z), é armazenado num computador e convertido em imagem ⁵⁷.

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 a 20 mm 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. Os filmes de alginato devem ser

cuidadosamente manipulados no MEV, pois uma exposição prolongada ao feixe eletrônico provocará danos à amostra.

As morfologias dos filmes de alginato plastificado com glicerol e com concentrações variadas de ácido acético e LiClO_4 , foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura LEO-440. Os filmes foram colocados sobre uma fita adesiva de carbono, no porta-amostra de alumínio e recobertas com ouro, com espessura de recobrimento de 20 nm. Foram feitos aumentos de 100, 500, 1000 e 5000 vezes.

3.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho baseia-se na absorção de radiação infravermelha por moléculas de uma determinada substância, geralmente orgânica. Esta técnica é útil para investigar a presença de grupos funcionais em um dado material. Cada grupo absorve em freqüência característica de radiação na região do infravermelho.

As moléculas podem absorver energia proveniente de radiação eletromagnética, sofrendo vários tipos de excitação (eletrônica, rotacional, mudança de spin e deformação de ligação, entre outras), a diferença de intensidade entre o feixe de referência e a do feixe transmitido mede a quantidade de radiação absorvida. Os números de onda de absorção relativos ao modo de vibração dependem da força de ligação química entre dois átomos, e a intensidade de absorção da diferença de momento dipolar nesta mesma ligação. Sendo assim, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem basicamente na mesma freqüência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permitem através de simples exame do espectro e consulta a tabelas, caracterizar a função química a qual pertence o composto **Erro! Indicador não definido.**⁵⁹.

Através desta técnica podem-se observar algumas mudanças estruturais na molécula, ou seja, principalmente se houve desaparecimento ou formação de novos grupos químicos, os quais são claramente detectados na região do infravermelho⁵⁷.

Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência do espectro de infravermelho, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido ⁶⁰.

As análises de FTIR das amostras de membranas de alginato de sódio foram realizadas pelo equipamento Espectrofotômetro Infravermelhas com Transformada de Fourier (FTIR) Marca/Modelo: Bomem/MB-102, na Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI), no Instituto de Química de São Carlos (IQSC).

3.2.5 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis)

A absorção molecular na região do espectro ultravioleta e do visível depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção de energia é quantizada e conduz á passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado. Para muitas estruturas eletrônicas, esta absorção ocorre em uma porção pouco acessível do ultravioleta ⁶⁰.

Um espectro de ultravioleta é um gráfico de comprimento de onda (ou frequência) versus a intensidade da absorção (absorbância ou transmitância), onde são usados dois parâmetros para caracterizar uma ligação: a energia, dada pelo comprimento de onda λ do máximo da absorção e sua intensidade de absorção ⁵⁷.

A intensidade de luz cai exponencialmente quando passa através da amostra. Sua intensidade é medida usando a lei de Beer-Lambert para certo comprimento de onda (equação 2):

$$A = \log_{10} (I_0 / I) = \epsilon dc \quad (2)$$

onde A é a absorbância, I_0 é a radiação incidente na amostra, I é a radiação transmitida pela amostra, c é a concentração da amostra, d é o caminho ótico que a radiação percorre pela cela e ϵ é o coeficiente de absorvidade molar ⁵⁷.

A soma de suas energias eletrônica (E_{elet}), vibracional (E_{vib}) e rotacional (E_{rot}) é igual energia total de uma molécula e a magnitude destas energias decresce na ordem: E_{elet} , E_{vib} e E_{rot} . A absorção de energia no ultravioleta produz modificações da energia eletrônica da molécula em conseqüência de transições dos elétrons de valência. Estas transições implicam na excitação de um elétron de um orbital

molecular ocupado ao primeiro de energia superior. As transições são caracterizadas por picos de absorção usualmente de caráter Gaussiano, pois além da transição eletrônica presente nestes espectros, também há transições vibracionais e rotacionais, fazendo com que haja um alargamento dos picos ^{61, 62, 63}.

Dois tipos de elétrons contribuem para a absorção eletrônica, os que participam diretamente na formação da ligação entre os átomos, e os que não estão compartilhados, ou seja, elétrons livres, os quais estão localizados a cerca de átomos como: oxigênio, os halogênios, enxofre e nitrogênio ⁶².

A técnica de espectroscopia de UV-vis opera em duas faixas de luz, no ultravioleta de 200 a 400 nm, e no visível de 400 a 800 nm. 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 800 nm), devido a uma futura aplicação em dispositivos eletrocromáticos, desta forma, quanto maior a transmitância nesta região, maior será a transparência do filme.

As análises de UV-vis das membranas de alginato de sódio foram realizadas no equipamento Espectrofotômetro Ultravioleta / Visível - Infravermelho Próximo (UV/Vis-NIR): Varian/Cary 5G, na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI), no Instituto de Química de São Carlos (IQSC).

3.2.6 Análises térmicas

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. A análise térmica tem seu campo de atuação voltado ao estudo de processos como catálise e corrosão, propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações.

Ocasionalmente o uso de mais de uma técnica termo-analítica é aconselhável a fim de responder completamente e inequivocamente a um problema específico.

O esquema a seguir (Figura 9) mostra um resumo de algumas técnicas de análise térmica, mais adiante há uma breve explicação sobre as técnicas utilizadas para caracterizar o alginato de sódio neste trabalho.

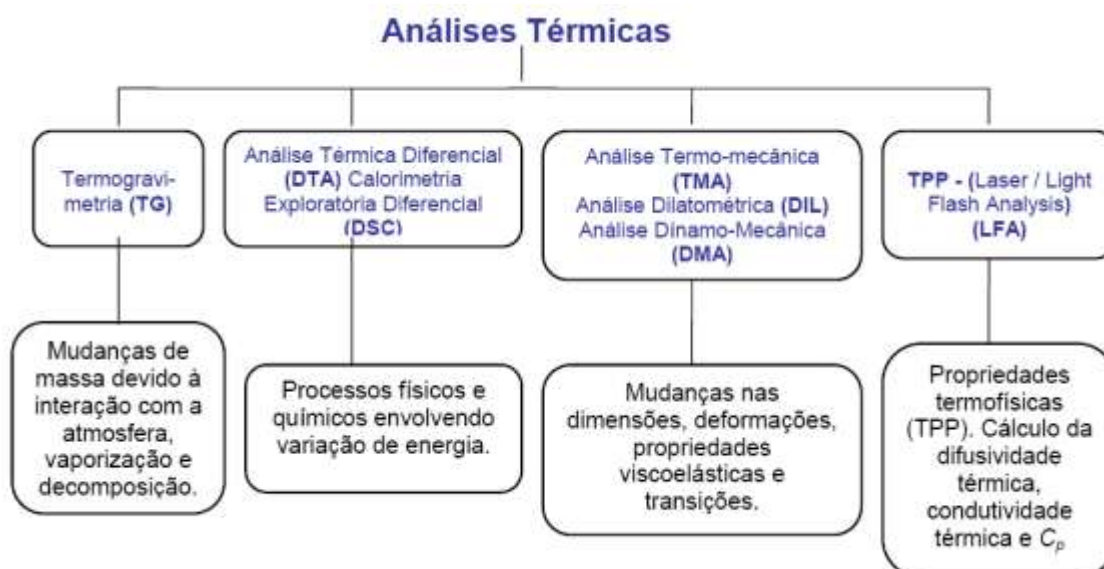


Figura 9 – Algumas das principais técnicas termo-analíticas ⁶⁴.

3.2.6.1 Termogravimetria (TG)

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. O termo Análise Termogravimétrica (TG) é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com T_g , a abreviação da temperatura de transição vítrea.

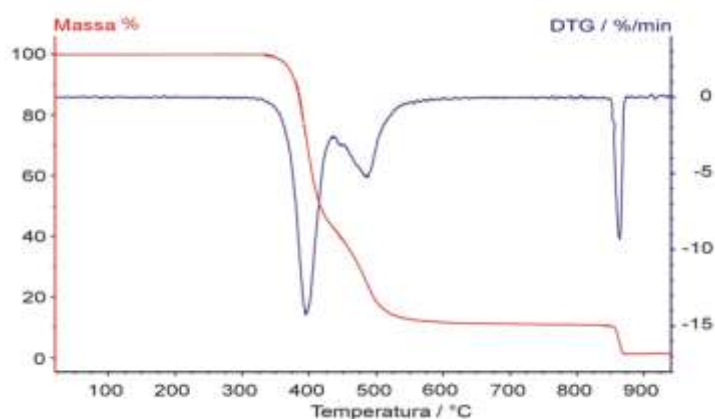


Figura 10 – Curvas de TG em vermelho e sua derivada (DTG) em azul ⁶⁴.

As curvas DTG (Figura 10), nada mais são do que a diferenciação das medidas de TG e elas aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. Entretanto, a diferenciação é um grande amplificador; sendo, muitas vezes, aplainada pelo software para gerar um gráfico da derivada. Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam-se:

- Decomposição térmica de substâncias inorgânica, orgânica de baixa massa molar e de polímeros através da determinação da temperatura de decomposição;
- Pirólise de diversas substâncias;
- Determinação de umidade, teor de voláteis e de cinzas;
- Estudos de degradação e higroscopicidade;
- Oxidação térmica degradativa de substâncias poliméricas;
- Estudos cinéticos de reações;
- Curvas de adsorção e dessorção ⁶⁵.

O equipamento utilizado para os testes de TG dos filmes de alginato de sódio foi o TGA-50- SHIMADZU. As medidas foram realizadas nas seguintes condições:

- Massa de amostra: 3 mg
- Gás: nitrogênio;
- Fluxo: 50 mL min⁻¹;
- Faixa de temperatura: ambiente até 800 °C;
- Taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

3.2.6.2 Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA)

O DMTA é um método termo analítico desenvolvido para a caracterização do comportamento mecânico de um material quando este é submetido a forças dinâmicas (frequência e carga oscilante) a um programa controlado de temperatura. Esta técnica tem sido amplamente usada como uma técnica de caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópico quanto molecular ⁶⁴.

Comparadas as técnicas convencionais de análises térmicas (DSC, TMA etc.), esta possui uma sensibilidade superior, pois fornece informações a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma solitação dinâmica. A partir dessas variáveis pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sobre fadiga, resistência a propagação de trincas, rigidez, módulo de amortecimento; obter dados acerca do grau de vulcanização (cura) e do defeito de modificadores, tenacificadores, cargas e outros aditivos; avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas, concentração dos componentes, bem como avaliar o grau de tensões internas congeladas em peças poliméricas moldadas. Pode-se empregar a técnica também para geração de “curvas mestras” e na obtenção de tempos de relaxação e energias de ativação de fluxo. Uma das utilizações mais comuns é na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), que apresenta grande vantagem de ser um método direto de medição, permitindo ainda determinar transições secundárias, que estão relacionadas a relaxação dos grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica. Essas temperaturas de transição podem ser definidas através de máximos nas curvas de amortecimento mecânico ($\tan \delta$) como uma função da temperatura.

A diferença básica entre a análise térmica dinâmico mecânica e a análise termogravimétrica é que a primeira é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças em energia, e a TG possibilita estudos sobre a perda de massa em função da temperatura e assim a decomposição dos materiais ⁶⁵.

As amostras foram analisadas com o equipamento DMA 2980 da TA instruments, no grupo de Físico Química Orgânica do IQSC, as condições utilizadas para os testes realizados com as amostras de filmes de alginato de sódio foram:

- gás: nitrogênio;
- temperatura: -90 a 150 °C;
- tipo de porta-amostras: alumínio;
- taxa de aquecimento: 2°C/min;
- deformação: 0,1%.

3.2.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos pode ser obtida através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Esta técnica é utilizada em diversas áreas e uma grande vantagem 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 podem-se obter vários parâmetros físicos associados a estes. Também podemos 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 ²⁶.

A EIE como o seu nome sugere, mede a impedância do sistema analisado sendo que este termo é análogo ao termo resistência e ambas são as grandezas que medem a resistência ao fluxo de elétrons ou de corrente iônica. Assim, medindo-se a resistência ao fluxo é possível chegar-se ao valor da condutividade do material (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 resistência ao fluxo iônico ou eletrônico ^{66,67}. 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 eletro cristalização ^{47,68}.

O princípio da técnica de impedância (EIE) consiste em aplicar uma pequena perturbação senoidal de tensão, a uma dada frequência, em uma célula que contém a amostra entre dois eletrodos, gerando assim uma corrente alternada. Em corrente alternada, são requeridos dois parâmetros para relacionar o fluxo de corrente ao potencial aplicado. Um que representa a oposição ao fluxo de cargas e é igual à razão entre a voltagem e a corrente máxima, V_{max}/I_{max} , e o outro parâmetro, θ , que é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente. A combinação desses fatores representa a impedância da célula (Z). Em geral, para uma célula eletroquímica, tanto a magnitude da impedância como seus ângulos de fase são função da frequência aplicada ⁶⁸.

Além da utilização de uma célula simples incorporando um eletrodo inerte de bloqueio, que pode ser usado para determinar as propriedades eletrolíticas, os dados obtidos pela técnica de corrente alternada, levam a informações não somente sobre a migração de longo alcance dos íons como também sobre o fenômeno de polarização que ocorre dentro da célula, como relaxação dos íons capturados^{69, 70}.

Na teoria de corrente alternada, onde a frequência é diferente de zero, a equação que rege este fenômeno é:

$$E=IZ \quad (3)$$

onde, E é a voltagem alternada, I a corrente alternada e Z a impedância.

Um dos modos mais utilizados para apresentar as medidas de impedância é através do gráfico de Nyquist, no qual a impedância pode ser expressa como um número complexo, onde a resistência é o componente real e a capacitância o componente imaginário. Um diagrama de Nyquist ideal apresenta um semicírculo na região de altas frequências e uma variação linear em médias e baixas frequências^{66,71}. Este comportamento é comumente observado em eletrólitos sólidos poliméricos, como apresentado na Figura 11.

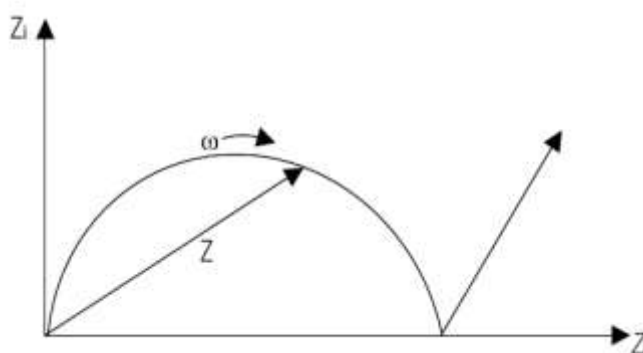


Figura 11 – Diagrama de impedância⁶⁸. Z_i componente imaginário da impedância, Z_r componente real da impedância.

A impedância pode ser representada como um ponto sobre um diagrama de fase, onde cada frequência de medida é representada por uma separação de pontos sobre um diagrama de vetores. A distância do ponto à origem corresponde à magnitude da impedância e o ângulo formado com o eixo das abscissas corresponde à diferença de fase (θ) entre a corrente obtida e a voltagem aplicada, ω é a frequência angular^{66, 68}.

O diagrama de Nyquist apresenta algumas vantagens, a primeira é a fácil visualização ôhmica devido ao formato do gráfico, extrapolando o semicírculo, onde a interseção com o eixo para um sistema eletroquímico fornece o valor da resistência do eletrólito e assim é possível comparar os resultados de experimentos separados, sendo que eles diferem somente pela posição do eletrodo de referência. A segunda vantagem deste tipo de representação é a ênfase aos componentes do circuito equivalente que se encontram em série, como a resistência do eletrólito.

Há algumas desvantagens, por exemplo, a frequência não é vista explicitamente e embora a resistência ôhmica e a resistência de polarização possam ser obtidas facilmente deste diagrama, e a capacitância do eletrodo pode ser calculada somente quando a frequência é conhecida. Assim, a capacitância é calculada utilizando a frequência onde o semicírculo atinge um máximo, $\omega_{\max Z''}$. A propriedade de condução dos eletrólitos sólidos poliméricos pode ser calculada e analisada determinando-se a condutividade iônica em função da temperatura e identificando-se a contribuição e a quantidade das diferentes espécies carregadas na condução^{68,72, 73}.

A condutividade do eletrólito, σ ($1/\Omega\text{cm}$ ou S/cm), pode ser calculada usando a Equação 4 onde o valor R pode ser considerado como Z' ou parte real de impedância, L (cm) a espessura da amostra (eletrólito) e A (cm^2) a área da superfície da amostra coberta pelos eletrodos^{66, 68}.

$$\sigma = L / (RA) \quad (4)$$

A impedância é um vetor quantidade, envolvendo magnitude e a fase, onde cada ponto pode ser representado em um diagrama vetorial. A representação da impedância neste diagrama é análoga à representação do número complexo em um plano complexo. Assim a impedância, pode convenientemente ser representada por um número complexo, por esta razão ela é frequentemente chamada de impedância complexa, representada pelo símbolo Z'' ⁷¹.

A impedância de um resistor não possui componente imaginária, no entanto a impedância de um capacitor não tem componente real. Seu componente imaginário é uma função da capacitância e frequência. Assim, a impedância do capacitor varia inversamente com a frequência, logo em altas frequências a ela tende a zero. Entretanto, em baixas frequências (aproximando da corrente *DC*) a sua impedância

tende ao infinito. Portanto, é por isso que as extrapolações para a determinação da resistência do eletrólito acontecem geralmente em altas a médias freqüências, pois assim diminui a contribuição da parte capacitiva ⁶⁸.

Para eletrólitos sólidos poliméricos nos cálculos da resistência do material é usado geralmente um circuito resistor-capacitor em paralelo (RC//), representado na Figura 12.

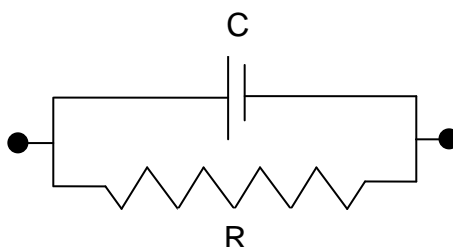

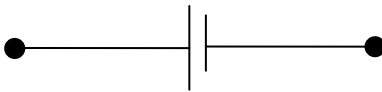
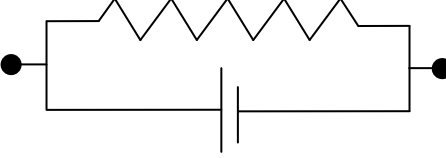


Figura 12 – Representação de um circuito RC em paralelo.

Há duas desvantagens no uso destes circuitos equivalentes, uma delas 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.

A medida de impedância auxilia na determinação de valores dos elementos dos circuitos equivalentes ou simplesmente confirma que um dado sistema elétrico ou eletroquímico ajusta-se a um circuito equivalente particular, como mostra a Tabela 2, 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 - Tabela dos elementos de circuito para impedância AC, onde i representa a componente imaginária, ω a representa a frequência de oscilação, C é a capacitância e R a resistência ⁴⁷.

Elemento de circuito	Equação equivalente
<p>R</p> 	$Z^* = Z' = R$
<p>C</p> 	$Z^* = Z'' = \frac{1}{i\omega C}$
<p>R</p>  <p>C</p>	$Z^* = \frac{R}{1 + i\omega RC}$

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

- Componente real da tensão (V')
- Componente imaginária da tensão (V'')
- Componente real da corrente (I')
- Componente imaginária da corrente (I'')

Destes dados é possível calcular a variação do ângulo de fase, θ , a impedância real, Z' , a impedância imaginária, iZ'' , e a impedância total Z^* , para cada frequência. Muitas formas podem ser usadas para cada grandeza. Cada forma oferece vantagens específicas para revelar certas características do sistema.

Para se obter os resultados de impedância utilizamos uma célula como esquematizado na Figura 13, onde as amostras de filmes feitos de alginato de sódio são colocadas entre dois eletrodos e presas com uma tampa de Teflon[®], esse conjunto é inserido dentro de uma câmara de vidro que é fechada e ligada a uma bomba de vácuo e instalado dentro de um forno para aquecimento do sistema. O sistema é então ligado ao equipamento para medição da impedância, estas são realizadas da temperatura ambiente até 80°C, de 10 em 10°C.

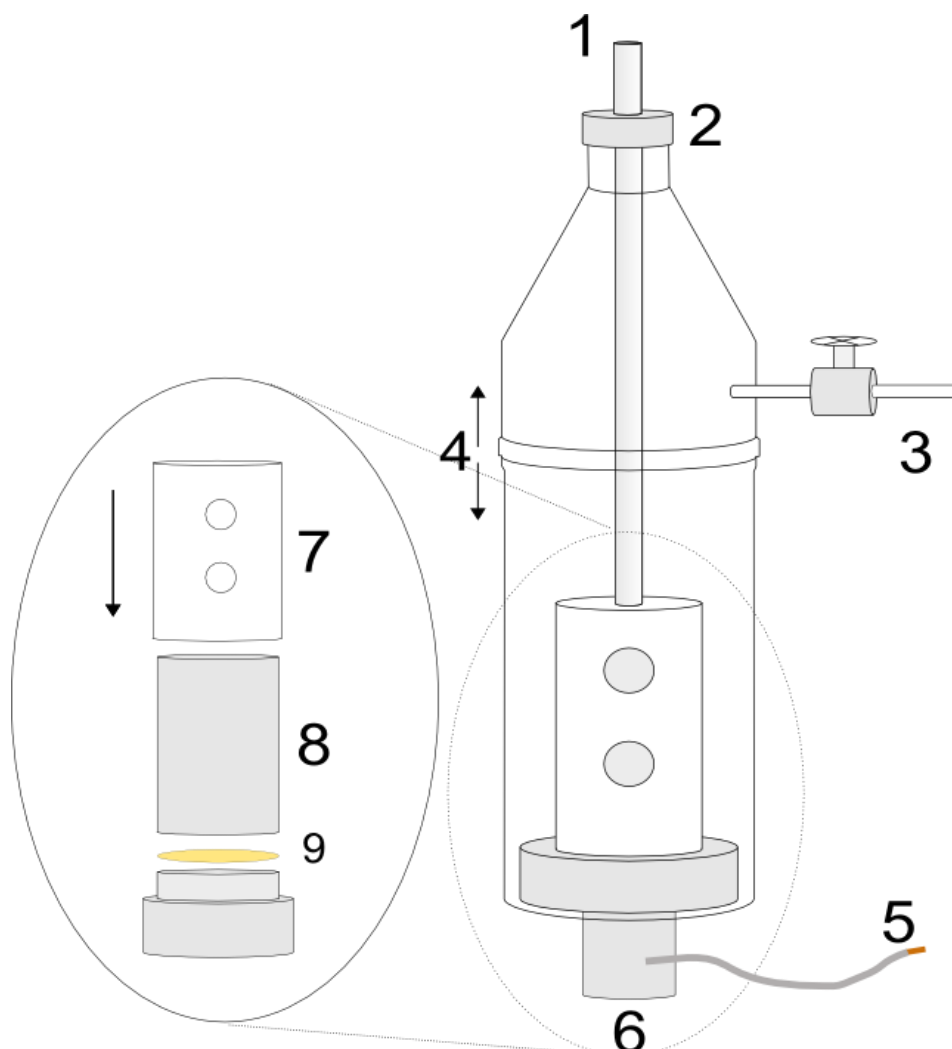


Figura 13 – Esquema da célula de condução utilizada durante as medidas de EIE. 1 contato superior (inox), 2 tampa (Teflon[®]), 3 torneira para encaixe da bomba de vácuo, 4 junta dos tubos, 5 fio de cobre para condução, 6 metal de contato com eletrodo inferior, 7 tampa de Teflon[®] para junção dos eletrodos, 8 eletrodos superior e inferior, 9 amostra na forma de filme.

O equipamento utilizado para a realização dos experimentos foi o Solartron SI 1260, e a frequência de oscilação da corrente foi variada de 0,1 a 10^7 Hz.

A condutividade dos eletrólitos sólidos poliméricos pode ser obtida das medidas de impedância e explicada pelos modelos de Arrhenius ou Vogel-Tammann-Fulcher (VTF):

3.2.7.1 Modelo de Arrhenius:

Modelo de Arrhenius pode ser expresso através da equação (5),

$$\sigma = A \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

onde E_a é a energia de ativação e A um fator pré-exponencial e R é a constante dos gases ideais ($8,31441 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Tendo os valores de condutividade, calculados com auxílio da equação 4, para diferentes temperaturas é possível obter a energia de ativação do sistema estudado.

3.2.7.2 Modelo Volgel-Tammann-Fulcher (VTF)

A temperatura de transição vítrea de um termoplástico não é uma constante física como a temperatura de fusão de um sólido cristalino em uma determinada pressão, dependendo até de certo ponto de variáveis como o grau de cristalinidade, o peso molecular médio das cadeias poliméricas e a velocidade de resfriamento do termoplástico ⁷⁴. No entanto, este é um parâmetro de extrema importância para a caracterização de diversas propriedades destes materiais, inclusive a condutividade iônica. A temperatura de transição vítrea está intimamente relacionada com a mobilidade conformacional das cadeias poliméricas que por sua vez estão relacionadas a mobilidade iônica como constatamos pelos modelos VTF (Volgel-Tammann-Fulcher) ^{75, 76} e WLF (Williams-Landel-Ferry) ⁷⁷. Abaixo da temperatura de transição vítrea a mobilidade da cadeia é comprometida e várias propriedades macroscópicas do material mudam drasticamente.

A dedução da equação VTF consta de 3 parâmetros, σ , T_0 e A para sistemas com diferentes concentrações, reticulados ou não e com diferentes sais, e é apresentada pela equação abaixo ⁷⁸.

$$\sigma = \frac{A}{T^{1/2}} \exp \left[\frac{-\Delta E}{(T - T_0)} \right] \quad (6)$$

Onde, A – é fator pré-exponencial referente ao número de transporte iônico a dada temperatura T ; ΔE - pseudo energia de ativação e T_0 é um valor característico do condutor iônico, ou seja, $T_0 = T_g - 50\text{K}$, onde T_g é a temperatura de transição

vítrea, determinada pela técnica de análise térmica como de DMTA. A partir do gráfico $\ln(\sigma \times T^{1/2})$ versus $1/(T-T_0)$ determina-se os parâmetros A e ΔE a partir dos coeficientes linear e angular da reta obtida.

A equação do tipo Vogel-Tamman-Fulcher (equação 6), VTF, foi originalmente proposta para descrever a viscosidade de líquidos super resfriados ⁷⁹. As adaptações ao modelo foram feitas a fim de relacionar a viscosidade e, portanto o coeficiente de difusão e a condutividade. Elas baseiam-se em duas considerações ^{79, 80}. A primeira assume que os movimentos moleculares em um líquido não são termicamente ativados, mas ocorrem como resultado da redistribuição do “volume livre” no sistema. Desta forma, T_0 é a temperatura na qual o volume livre desaparece, ou seja, quando cessam os movimentos translacionais. T_0 é normalmente expressa como $T_0 = T_g - 50$ [K] ⁷⁹. Segundo ela, as partículas dissolvidas na matriz possuem taxa de difusão igual a dos segmentos poliméricos, movendo-se livremente (sem energia de ativação) enquanto houver volume livre disponível.

A segunda consideração baseia-se no modelo de entropia configuracional, onde o transporte é visualizado como consequência dos rearranjos cooperativos entre as cadeias ⁸⁰. Se os íons estiverem fortemente associados ao polímero, os movimentos iônicos podem ser correlacionados aos dos segmentos poliméricos.

Observando-se as curvas experimentais de $\log \sigma$ em função do inverso da temperatura ($10^3/T$) é possível avaliar a forma com que as espécies migram na matriz polimérica. Em geral, os eletrólitos sólidos apresentam os seguintes padrões de comportamento:

- Comportamento VTF em todo intervalo de temperatura estudado;
- Comportamento do tipo Arrhenius a baixas temperaturas e VTF a altas;
- Comportamento do tipo Arrhenius em todo intervalo de temperatura;
- Comportamento VTF a temperaturas ligeiramente superiores à T_g e Arrhenius para temperaturas mais elevadas;

Todos os modelos teóricos possuem suas limitações decorrentes da diferença dos sistemas de eletrólitos sólidos poliméricos. Alguns fatores que afetam a condução são as propriedades térmicas do polímero, bem como a sua cristalinidade, a incompleta dissolução do sal e a formação de pares-iônicos. Também é importante lembrar que os modelos propostos para a interpretação da condutividade são baseados nos estudos de movimentação das cadeias poliméricas e não na migração

de espécies carregadas. A difusão iônica pode ser correlacionada aos movimentos moleculares observando as devidas limitações⁷⁹.

Devido aos resultados experimentais descritos no item 4.7, abaixo, o modelo de Arrhenius não pode ser utilizado para descrever a condutividade dos ESPs a base de alginato de sódio, tendo portanto que utilizar o modelo VTF para caracterizá-los.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A análise dos eletrólitos sólidos poliméricos por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é importante, pois podem ser obtidas informações a respeito da dissociação do sal e das interações entre os constituintes do sistema. A interação íon-íon pode levar a formação de pares iônicos e agregados múltiplos, o que afeta o número de íons livres disponíveis para a condução nos eletrólitos, A interação íon-cadeia pode também afetar a condutividade iônica, devido à formação de íon-dipolo, que reduzem a mobilidade da cadeia polimérica ⁸¹.

Os espectros FTIR dos filmes de alginato de sódio mostrados na Figura 14 apresentaram as bandas em 1620 e 1416 cm^{-1} associadas a vibrações de deformação assimétricas e simétricas de grupos carboxilatos (COO^-), respectivamente, com um deslocamento de banda para o alginato de sódio em 1414 cm^{-1} .

Os espectros de FTIR dos alginatos também apresentaram uma banda larga na região de 3400 cm^{-1} , resultante da deformação axial dos grupos OH, presentes na cadeia polimérica e banda vibracional em 1040 cm^{-1} . Além disso, observa-se na Figura 14 um aumento da intensidade da banda em 1100 cm^{-1} conforme a mudança da composição da amostra devido provavelmente a maior presença de grupos C-O provenientes do glicerol ⁸² e ácido acético ⁶⁰. O mesmo fenômeno é observado nas amostras de alginato plastificado com glicerol e contendo perclorato de lítio (Figura 15), contudo aparentemente há indícios de interação do alginato com o sal.

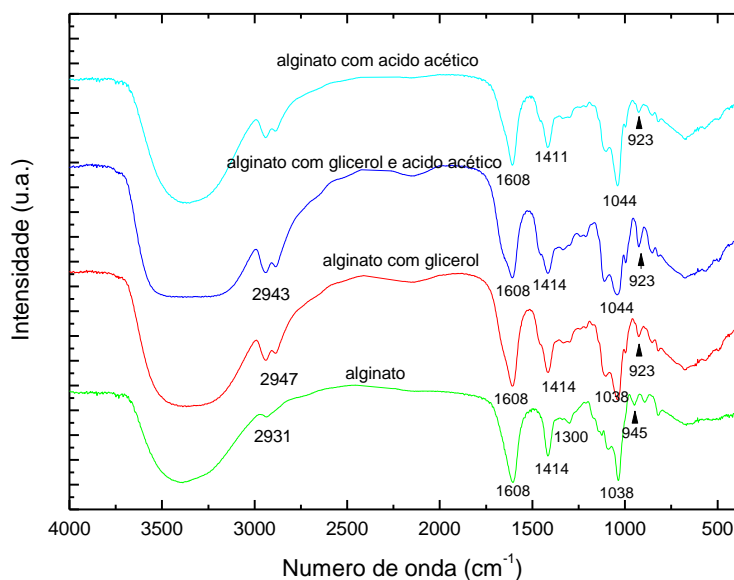


Figura 14 – Espectros de FTIR para as amostras de alginato de sódio puro, plastificado com glicerol e com ácido acético.

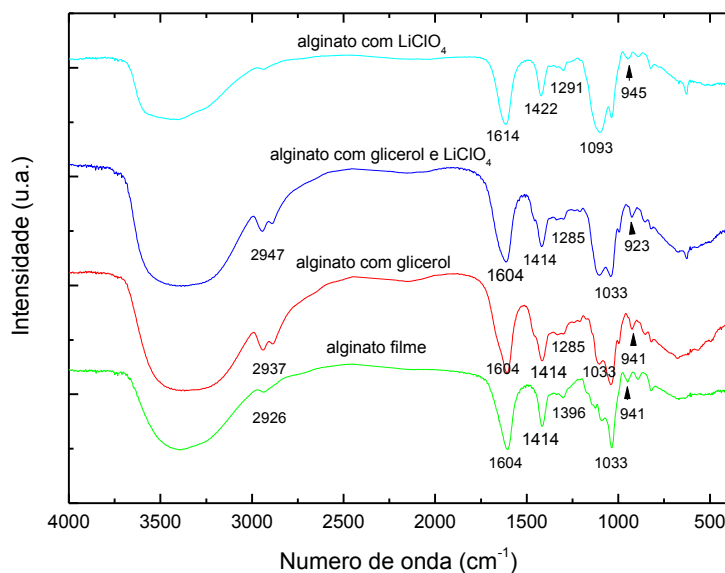


Figura 15 – Espectros de FTIR para alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo perclorato de lítio.

4.2 ANÁLISE ELEMENTAR

Observa-se que houve alterações nas composições químicas das amostras pelos resultados obtidos pela técnica de análise elementar. A Tabela 3 abaixo nos fornece as porcentagens de C, H e O, para as diferentes amostras. Como pode ser

observado, na tabela os valores obtidos experimentalmente diferem muito pouco dos valores obtidos teoricamente para o alginato tetrahidratado. Como o alginato de sódio puro na forma de pó é muito higroscópico ⁶, há a retenção de umidade do ar que prejudica a análise. No entanto, adicionando 4 moléculas de água na fórmula teórica observa-se que os valores obtidos experimentalmente estão bem próximos aos teóricos o que indica a presença de água na amostra de alginato.

Tabela 3 – Teores de C, H, O, N e S obtidos no alginato de sódio

	Alginato de sódio puro (em pó) -valores calculados	Alginato de sódio tetrahidratado- valores calculados	Valores experimentais
%N	0	0	0,61
%C	41,15	29,16	29,04
%H	4,03	6,11	4,9
%S	0	0	1,23
%O	54,82	64,73	64,22

4.3 TERMOGRAVIMETRIA

Para estabelecer os limites de temperatura em que o polímero pode ser utilizado foram feitos estudos de termogravimetria. O controle desse parâmetro é importante, pois o eletrólito precisa ser termicamente estável no intervalo de temperatura de trabalho (até aproximadamente 130°C), dependendo da sua aplicação. Foram feitas medidas de termogravimetria e DMTA dos filmes de alginato de sódio com diferentes quantidades de ácido acético e diferentes concentrações de perclorato de lítio. A referência utilizada para comparação das medidas foi o filme de alginato de sódio contendo glicerol. As demais medidas foram feitas variando o ácido ou o sal.

Dos termogramas abaixo (Figura 16 e Figura 17), observa-se que a amostra de alginato com glicerol (referência) perde 20% de sua massa com aumento de temperatura até 160°C. Entre 170 e 280°C há uma perda de massa de mais 60% devido aos processos de degradação do alginato. O maior aumento de temperatura promove mais 10% de perda de massa sobrando em torno de 10% de cinzas. Também observa-se que a adição de glicerol, ácido acético ou perclorato de lítio nas

amostras promove um aumento na estabilidade das mesmas, diminuindo a perda de massa inicial para 10% no intervalo de temperatura ambiente a 180°C .

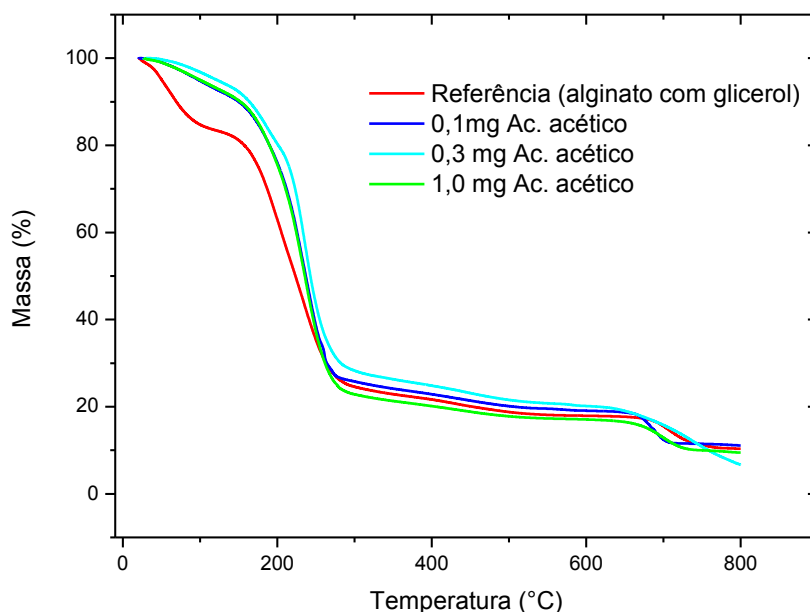


Figura 16 – Degradação térmica do alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes quantidades de ácido acético.

Após a preparação dos filmes a quantidade de água diminui devido à secagem em estufa a 40°C e armazenamento em dessecadores. Para grandes quantidades de lítio no filme, a perda de massa é um pouco maior do que para as quantidades de lítio menores, isto ocorre devido a uma maior absorção de umidade do ar dos filmes com maiores quantidades de lítio. A saída desta água pode ocorrer até aproximadamente 180°C. A partir de 180 a 300°C há uma brusca perda de massa, em torno de 70% devido a degradação das amostras. Temperatura bastante parecida a temperatura de degradação térmica de outras amostras de eletrólitos poliméricos a base de polímeros naturais ^{48,34}. Também, como no caso de outras amostras ⁶⁶ o fator principal da degradação pode ser a presença de um íon mineral (Li⁺) que pode agir como um catalisador nas reações de decomposição restando em torno de 10% de cinzas em 800°C. Para melhor visualização e determinação de temperaturas de perda de massa mais acentuada foram feitos os tratamentos matemáticos aplicando se a derivada. Os resultados destes ensaios estão apresentados nas Figura 18 Figura 19.

Porém apesar da degradação se iniciar em 180°C ainda pode-se afirmar que os filmes obtidos são bastante estáveis termicamente.

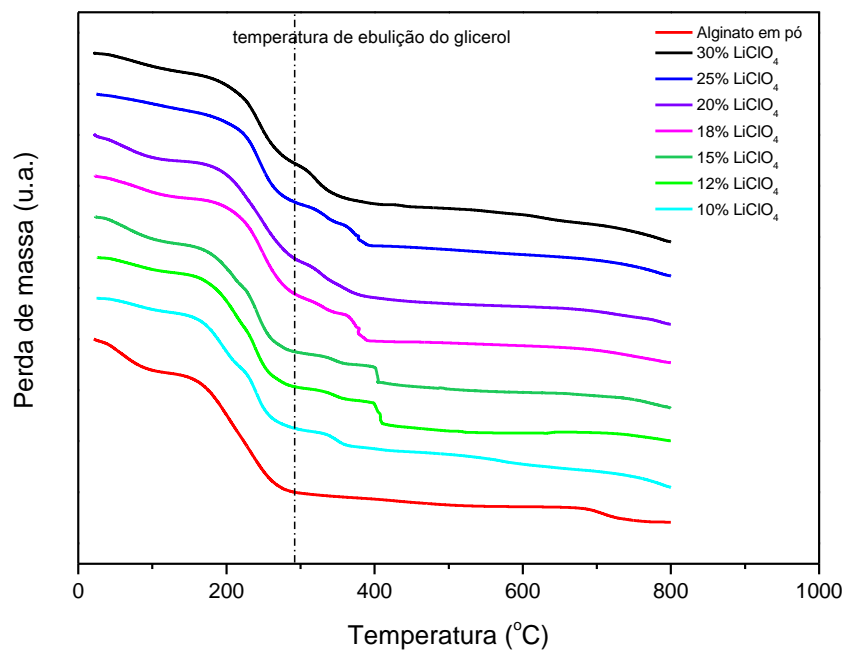


Figura 17 – Degradação térmica do alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes quantidades de perclorato de lítio.

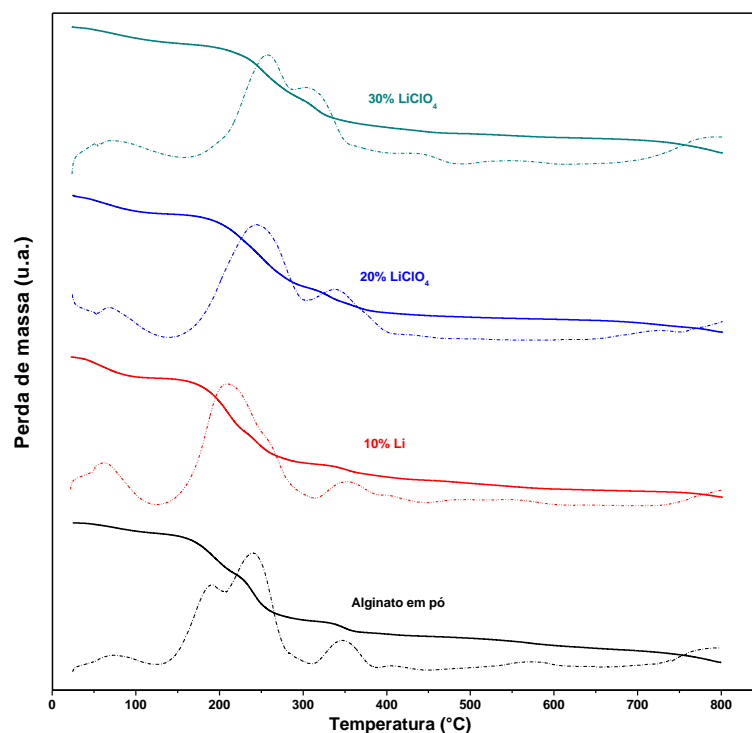


Figura 18 – Curvas TG(–) e DTG(–) para o alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes concentrações de perclorato de lítio.

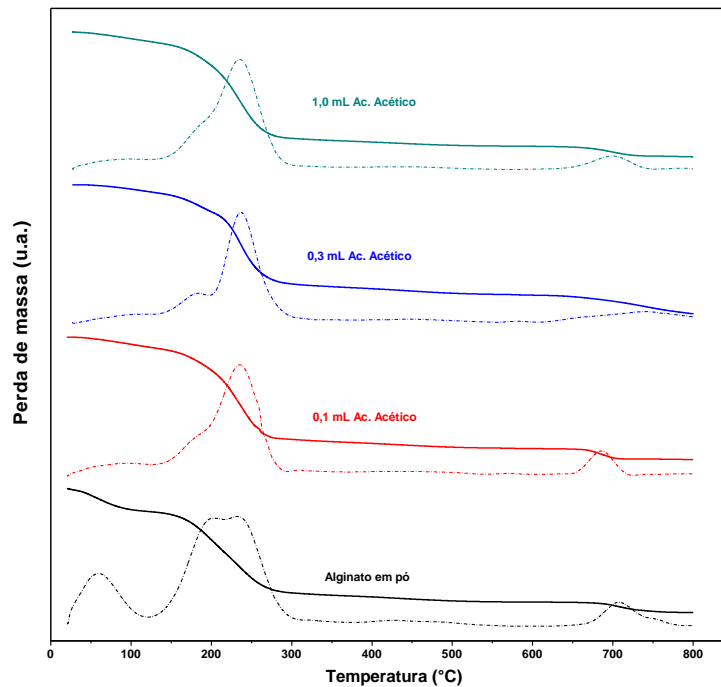


Figura 19 – Curvas TG(–) e DTG(– –) para o alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes concentrações de ácido acético.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Foram utilizados dois tipos de alginato de sódio, um de alta viscosidade e outro de média viscosidade, ambos da Sigma Aldrich. Analisando os difratogramas de raios-X, Figura 20, pode-se observar que aparentemente não há mudanças significativas na cristalinidade das duas amostras, que apresentam dois picos sobrepostos, um mais estreito e centrado em $13,5^\circ$ na amostra de alta viscosidade e 14° para a amostra de média viscosidade. Outro pico é mais largo e com intensidade menor, centrado em $21,5^\circ$. O alginato de sódio é um polímero semicristalino e sua plastificação através de adição de glicerol modifica sua estrutura quebrando a cristalinidade e aumentando o seu caráter amorfo. Nesse processo de plastificação deve ocorrer quebra das ligações de hidrogênio inter e intramolecular resultando em afastamento das cadeias. Isso por sua vez promove um aumento da porcentagem de estado amorfo nos filmes obtidos, de modo similar como em outras amostras condutoras iônicas a base de polímeros naturais^{34,66}.

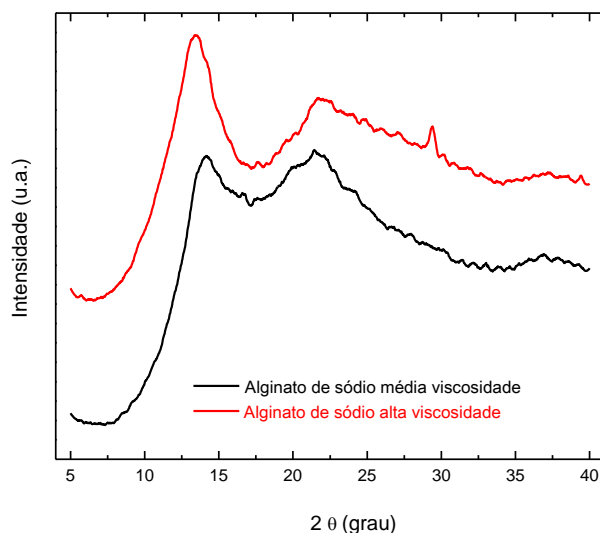


Figura 20 – Difratograma de raios-X das amostras de pó de alginato de sódio.

A diminuição da cristalinidade e aumento de caráter amorfo pode ser observado nos difratogramas das amostras plastificadas e contendo ácido acético e/ou perclorato de lítio em diferentes concentrações (Figura 21 Figura 22) onde a referência são filmes de alginato de sódio com glicerol apenas. A diminuição da cristalinidade também segundo grande número de autores é a condição indispensável para que haja condução iônica^{83,84}. Os polímeros semicristalinos possuem tendência a recristalização, criando dificuldades na reprodutibilidade da preparação dos eletrólitos e nos valores de condutividade iônica. Contudo, é preciso ressaltar que nos últimos anos há também trabalhos sobre a condutividade iônica em fase cristalina⁸⁵.

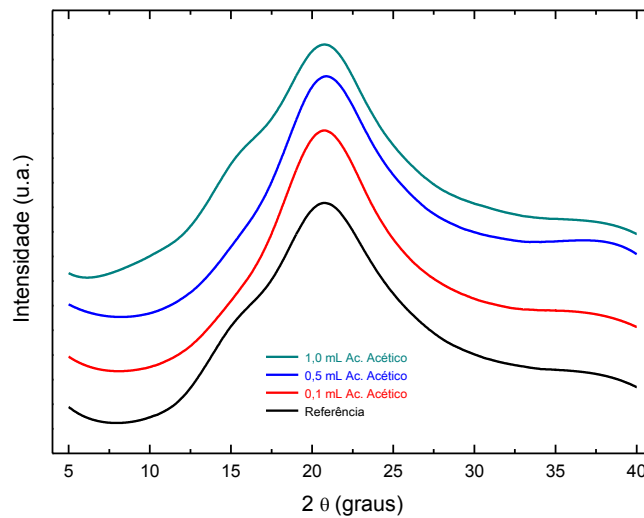


Figura 21 – Difratoformas de raios-X de amostras de alginato de sódio plastificado com glicerol (referência) e contendo diferentes quantidade de ácido acético.

Nos difratogramas abaixo, Figura 22, observa-se a cristalinidade das amostras de alginato de sódio com diferentes concentrações de perclorato de lítio, para ambos os alginatos, de alta e média viscosidade. Percebe-se, que em ambos os tipos de alginato o caráter amorfo predomina, mesmo variando a quantidade de perclorato de lítio. Tanto o alginato de média quanto de alta viscosidade podem ser utilizados como eletrólitos para aplicação em dispositivos eletroquímicos.

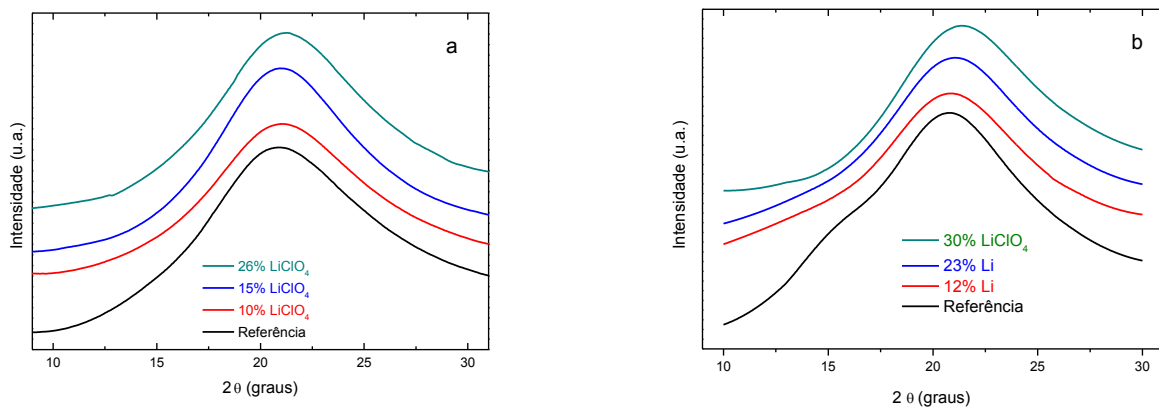


Figura 22 – Difratoformas de raio-X para amostras com diferentes concentrações de perclorato de lítio a base de: a) alginato de sódio com alta viscosidade. b) alginato de sódio com média viscosidade, plastificados com glicerol.

4.5 ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS

Como pode ser observado na Figura 23, os espectros de UV-vis para os filmes de alginato de sódio com ácido acético apresentaram valores elevados de transmitância, sendo próximos a 90% no intervalo visível do espectro eletromagnético. Este valor é maior quando comparado com as amostras a base de amido⁴⁸. A transmitância dos filmes também depende da espessura das amostras, a Tabela 4, apresenta as espessuras obtidas para cada concentração de ácido acético utilizada, onde a referência é o filme de alginato de sódio com glicerol.

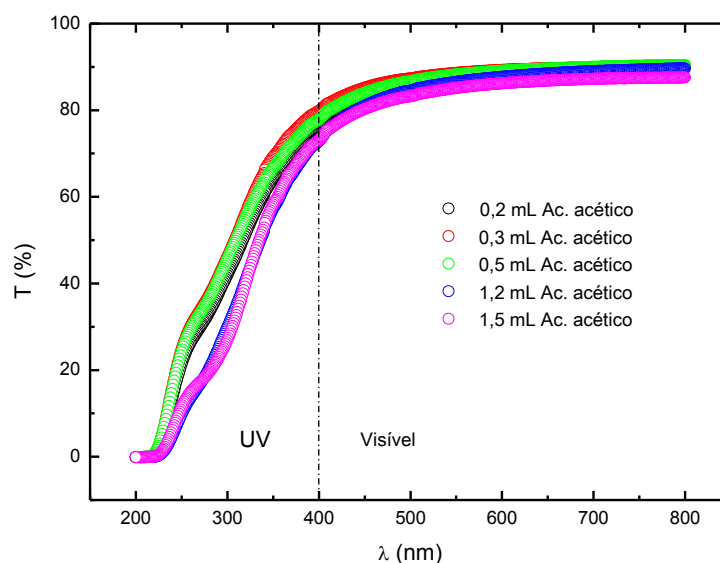


Figura 23 – Espectros de UV-vis para os filmes de alginato de sódio com diferentes concentrações de ácido acético.

Tabela 4 – Espessura dos filmes a base de alginato de sódio

Volume de ácido acético (mL)	Referência	0,3	1,2	1,5
Espessura medida (mm)	0,02	0,024	0,027	0,02

Analisando os espectros das amostras de alginato com diferentes concentrações de perclorato de lítio (Figura 24), podemos constatar que aumentando a quantidade de lítio, a transmitância da amostra diminui de modo similar as amostras de hidroxietilcelulose⁶⁶. O maior valor de transmitância foi encontrado para a amostra com 12 % em massa de perclorato de lítio, sendo 80%

de transparência a 600 nm, já a amostra com 25% em massa de perclorato de lítio possui uma transmitância de 60% para o mesmo comprimento de onda. Houve uma redução de 20 % de transmitância com a adição de, aproximadamente 50% em massa de perclorato de lítio. A Tabela 5, mostra a espessura dos filmes de alginato de sódio com perclorato de lítio analisadas.

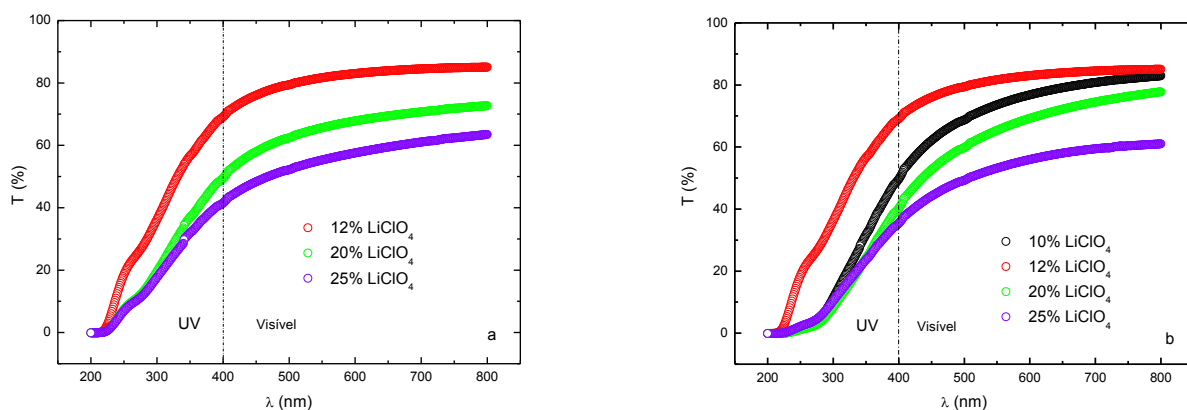


Figura 24 – a) Espectros de UV-vis das amostras a base de alginato de média viscosidade plastificados com glicerol e contendo diferentes concentrações de perclorato de lítio. b) Espectros de UV-vis das amostras a base do alginato de alta viscosidade plastificados com glicerol e contendo diferentes concentrações de perclorato de lítio.

Tabela 5 – Espessura dos filmes a base de alginato de alta viscosidade plastificado com glicerol e contendo lítio

Massa de LiClO_4 (%)	Referência	10%	12%	20%	25%
Espessura medida (mm)	0,02	0,024	0,015	0,020	0,022

Contudo observa-se que os eletrólitos a base de alginato de sódio possuem boa transparência na região visível, o que é de grande importância para a utilização em diversos dispositivos eletroquímicos.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As superfícies das amostras de alginato de sódio plastificadas com glicerol e contendo ácido acético e perclorato de lítio foram visualizadas através da microscopia eletrônica de varredura. As amostras contendo ácido acético apresentam boa homogeneidade em toda a extensão da membrana como pode ser observado nas micrografias da Figura 25. As amostras contendo perclorato de lítio em menor concentração possuem maior flexibilidade e maior homogeneidade na

dissolução do sal na amostra quando comparadas com as amostras contendo maior quantidade de perclorato de lítio que se tornam mais quebradiças, o que pode ser observado nas micrografias da Figura 26. Este fenômeno pode ser devido à elevada quantidade de sal que promove o aumento de cristalinidade das amostras, embora isso não seja tão visível nos difratogramas de raios-X (Figura 22), ou devido ao fenômeno de sinérese, que é a expulsão de líquido de um gel¹.

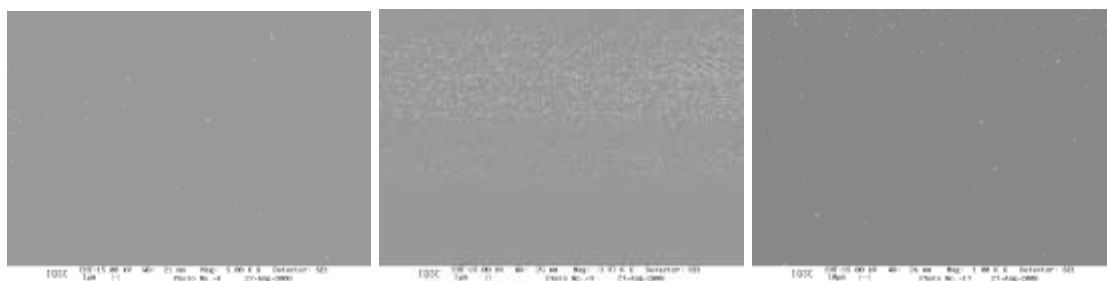


Figura 25 – Micrografias dos filmes a base de alginato de sódio com aumento de 1000x: a) com 0,1 mL de ácido acético; b) com 0,3 mL de ácido acético e c) com 0,5 mL de ácido acético.

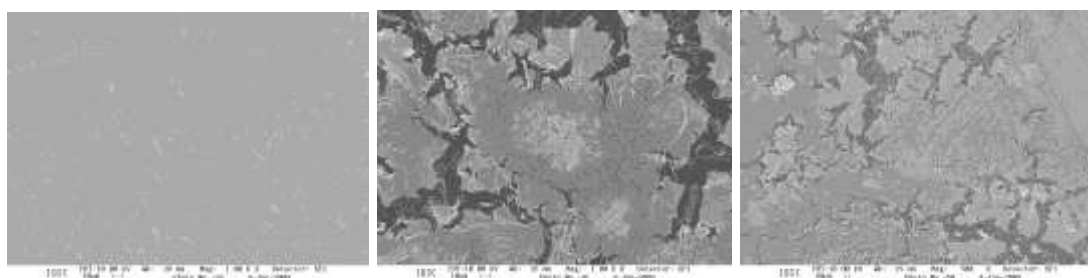


Figura 26 - Micrografias dos filmes a base de alginato de sódio: a) com 12% de perclorato de lítio (1000x); b) com 22% em massa de perclorato de lítio (500x) e c) com 25% em massa de perclorato de lítio (500x).

4.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Durante o processo de dissolução de sais de lítio na matriz polimérica dois fenômenos podem ocorrer, interferindo negativamente no transporte dos íons através do polímero. O primeiro deles é o aumento da cristalinidade do sistema, o segundo é o aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) do material, causado pela coordenação do sal de lítio com os heteroátomos das cadeias poliméricas³³. Ambos os processos têm um efeito limitante na migração do íon de lítio através do

eletrólito e conseqüentemente, diminuem a condutividade iônica à temperatura ambiente. O grau de dissociação dos sais dissolvidos na matriz polimérica depende da concentração de sal no polímero hospedeiro. Geralmente, o grau de dissociação decresce com o aumento da concentração de sal. Como conseqüência, a fração de íons “livres” tem um máximo em torno de uma concentração específica (para cada sistema sal/polímero) ⁸⁶. Em eletrólitos poliméricos, cátions e ânions podem contribuir para a condutividade iônica. Com o intuito de aumentar os valores de condutividade à temperatura ambiente, tem-se produzido diferentes tipos de blendas poliméricas com plastificantes e/ou sais de lítio ou ácidos fracos, medindo-se os valores de impedância em função da temperatura. A partir destas medidas foram calculados os valores de condutividades iônicas, apresentadas nas figuras subsequentes de Figura 27 a Figura 30.

A Figura 27 apresenta os resultados das amostras de ESPs a base de alginato de sódio com diferentes concentrações de ácido acético. Observa-se inicialmente que as condutividades aumentam de $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ para as amostras de referência (filmes de alginato de sódio plastificado com glicerol) com o aumento das concentrações de ácido acético, atingindo o máximo de $8,7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ para a quantidade de ácido igual a 0,3 mL. A adição de maiores quantidades de ácido promove a diminuição dos valores de condutividade iônica. Assim a condutividade iônica da amostra com 0,1 mL de ácido é igual a $3,2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente e aumenta não linearmente até $5,4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, até 80°C. A melhor condutividade encontrada nos filmes de alginato de sódio com ácido acético foi de $8,7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente e de $1,15 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 80°C, com a quantidade de 0,3 mL de ácido acético. As condutividades dos filmes com as demais quantidades de ácido acético tornam a cair ao ultrapassar a quantidade de 0,3 mL de ácido acético. Também pode ser observado que o aumento da condutividade de todas as amostras analisadas em função de temperatura não é linear indicando que o mecanismo de condutividade é do tipo VTF.

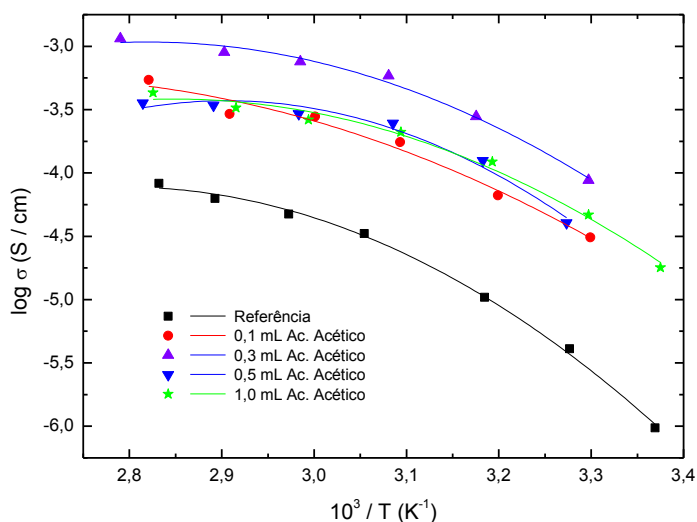


Figura 27 – Condutividade iônica dos filmes de alginato de sódio com diferentes quantidades de ácido acético.

A Figura 28 mostra a variação da condutividade dos filmes em relação às concentrações de ácido acético à temperatura ambiente, onde observa-se que os filmes com quantidades de ácido igual a 0,3 mL possuem melhor condutividade. Acima desta quantidade de CH_3COOH o valor de condutividade iônica cai bruscamente em uma ordem de grandeza.

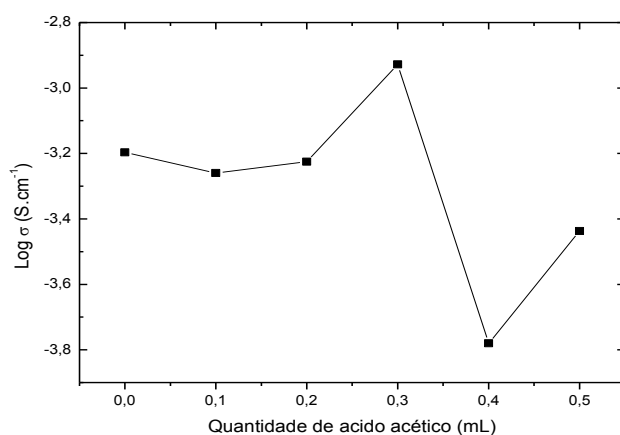


Figura 28 – Variação do log da condutividade iônica em função da concentração de ácido acético dos ESPs a base de alginato plastificado com glicerol a temperatura ambiente.

Para as amostras com sais de lítio, como já discutido anteriormente, o aumento da quantidade de sal na matriz polimérica deveria promover uma maior

condutividade iônica, porém esta não pode ser explicada somente pela quantidade de cátions introduzidos na matriz. A associação iônica em altas concentrações de sal é um fator determinante no transporte de cargas ⁸⁷. A condutividade iônica aumenta com a inserção de sal até um valor limite. Após este máximo ocorre uma diminuição da condutividade, pois há a formação dos agregados iônicos, acarretando em um aumento da viscosidade e da temperatura de transição vítrea do polímero ³².

Os valores de condutividade iônica em função da temperatura das amostras de membranas de alginato de sódio plastificado com glicerol contendo diferentes concentrações de perclorato de lítio podem ser observados na Figura 29. Este gráfico evidencia que a melhor condutividade obtida foi de $3,1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, à temperatura ambiente para a amostra com concentração de lítio de 15% em massa. Na temperatura de 80°C , a melhor condutividade é de $1,2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, também para a amostra com concentração de 15% em massa de sal de lítio. Além disso, como nas amostras de alginato com ácido acético, todas as amostras demonstraram seguir o comportamento do modelo VTF.

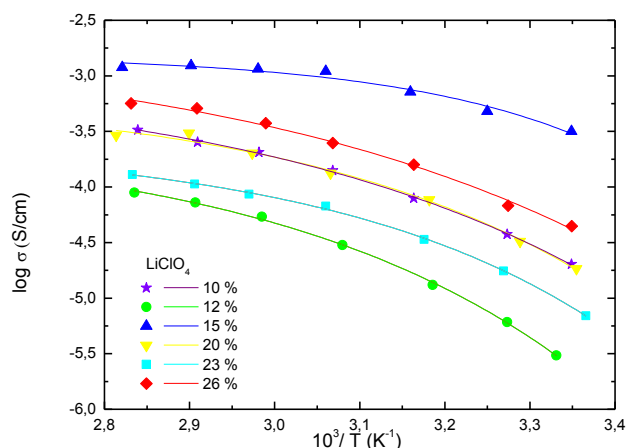


Figura 29 – Condutividade iônica das membranas de alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes concentrações de perclorato de lítio.

De modo análogo às amostras com ácido acético a condutividade iônica aumenta com o aumento de concentração de sal de lítio até um valor limite após o qual decai, como pode ser melhor observado no gráfico da Figura 30. Assim para as amostras de alginato de sódio com perclorato de lítio, percebe-se que a melhor condutividade é dada pela amostra que contém 15% em massa de perclorato de lítio.

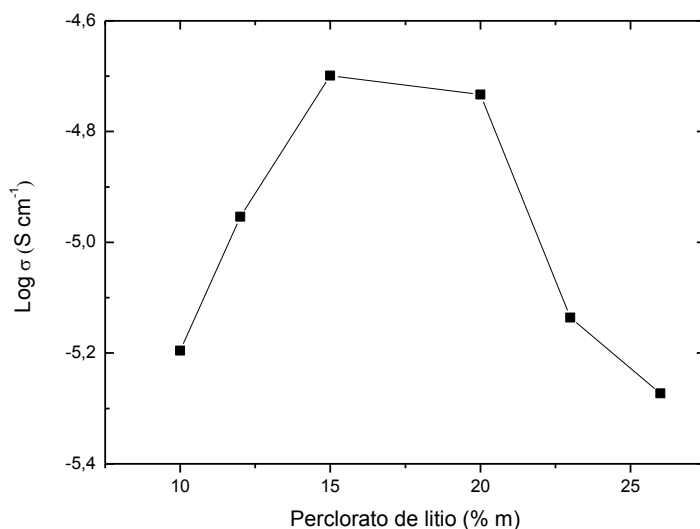


Figura 30 – Variação do log da condutividade iônica em função da concentração de ácido acético dos ESPs a base de alginato plastificado com glicerol a temperatura ambiente.

Para analisar melhor e comprovar o mecanismo de condutividade VTF das amostras de alginato plastificado com glicerol contendo ácido acético ou perclorato de lítio, foram feitas as análises de DMTA para identificar e obter os valores das temperaturas de transição vítrea das amostras. Destas análises obtivemos os valores das T_g das amostras de alginato de sódio, que de acordo com a Figura 31, variam de -46 a -42°C para as amostras com ácido acético e -51 a -48°C para amostras com perclorato de lítio.

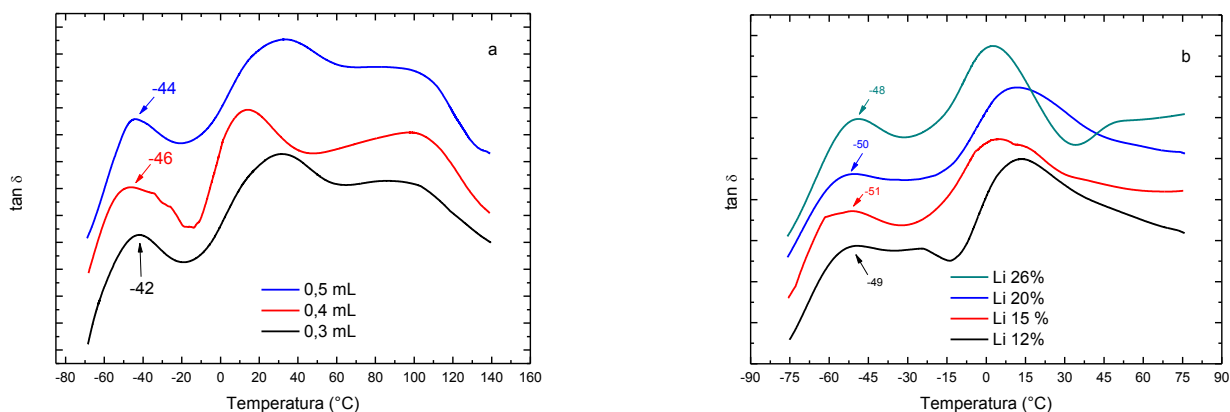


Figura 31 – Curvas das DMTAs para amostras de alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes concentrações de: a) ácido acético e b) perclorato de lítio.

Como comentado acima, as curvas de condutividade das amostras dos filmes de alginato de sódio (Figura 27 e Figura 29) não possuem linearidade, o que significa que as espécies responsáveis pela condução estão inseridas em uma matriz polimérica que coopera com o deslocamento dos íons (modelo VTF). Para o cálculo da energia de ativação do sistema é necessário um ajuste. Esse cálculo é feito tendo os valores da T_g encontrada nas análises térmicas de DSC (calorimetria diferencial de varredura) ou DMTA. No caso dos filmes de alginato de sódio a T_g não pôde ser notada nos termogramas por isso foram realizados os testes de DMTA, de onde se obtém maior precisão nos resultados.

De acordo com a equação 6, foram plotados os gráficos de $\log(\sigma \times T^{1/2}) \times 1000/(T-T_0)$ a fim de verificar a linearidade dos resultados, onde o valor de A é o coeficiente linear da reta. A Figura 32 mostra os resultados destas análises a partir das quais foi calculado o valor da energia de ativação do sistema usando a equação 6 do modelo VTF de condução.

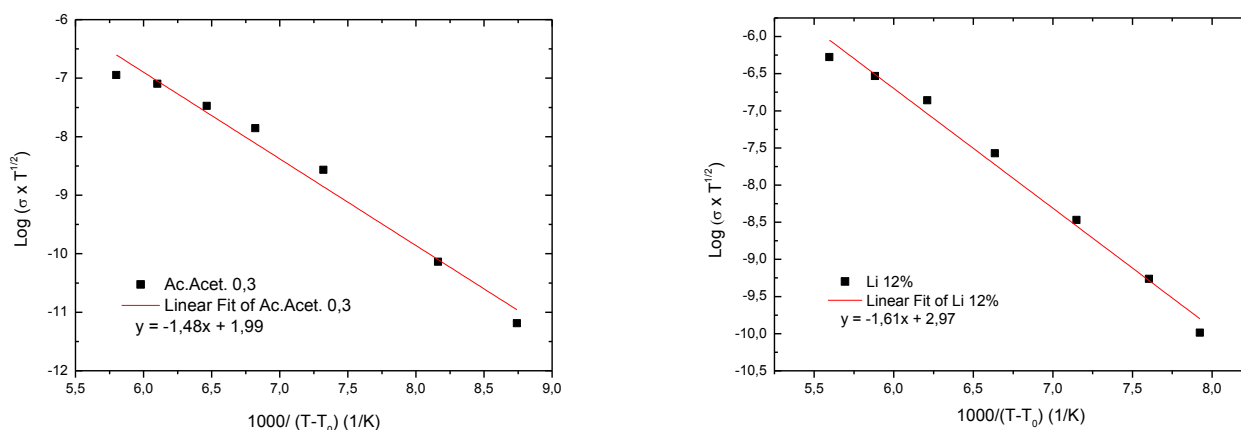


Figura 32 – Gráficos do $\log(\sigma \times T^{1/2}) \times 1000/(T-T_0)$ para as amostras de alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo: a) ácido acético e b) perclorato de lítio, com diferentes concentrações.

A melhor condutividade encontrada para os filmes de alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo ácido acético foi de $8,7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente e de $1,15 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 80°C . De acordo com a Figura 33 (gráfico a), pode-se observar que a energia de ativação para a amostra com 0,3 mL de ácido acético é de $36,14 \text{ kJ mol}^{-1}$, sendo que a menor energia de ativação encontrada foi de 36 kJ mol^{-1} , para a amostra com 0,4 mL de ácido acético. Os

valores das energias de ativação para estas amostras de alginato de sódio com ácido acético possuem pouca diferença entre si.

Já nas amostras de alginato de sódio com perclorato de lítio, a melhor condutividade foi dada pela amostra com 15% em massa de perclorato de lítio (ou 20[O]/[Li]) e possui $3,18 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente e $2,92 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 80°C . Na Figura 33 (b), pode-se observar que para a amostra com 15% de perclorato de lítio a energia de ativação é de $18,43 \text{ kJ mol}^{-1}$, sendo esta a menor energia de ativação encontrada para as amostras de alginato de sódio com perclorato de lítio.

As energias de ativação das amostras de alginato de sódio quando comparadas à quitosana e amido possuem energias bem baixas, o que é um ótimo indicativo juntamente com outras propriedades para o material ser utilizado como eletrólito em dispositivos eletroquímicos. São encontrados valores aproximadamente de 28 kJ mol^{-1} para o amido acetilado e contendo sal de lítio na concentração de 10[O]/[Li], 42 kJ mol^{-1} para o amido nativo com concentração de sal de lítio de 12[O]/[Li] e 52 kJ mol^{-1} para o amido oxidado acetilado com concentração de sal de lítio de 8[O]/[Li]⁶⁸. Para os ESPs a base de quitosana e contendo 26% de sorbitol, foram calculados valores de $E_a = 49,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a condutividade de $1,65 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ sendo que as amostras plastificadas com 59% de sorbitol apresentaram maior condutividade iônica, i.e., de $1,23 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ e a menor energia de ativação, i.e. de $37,34 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁴⁷.

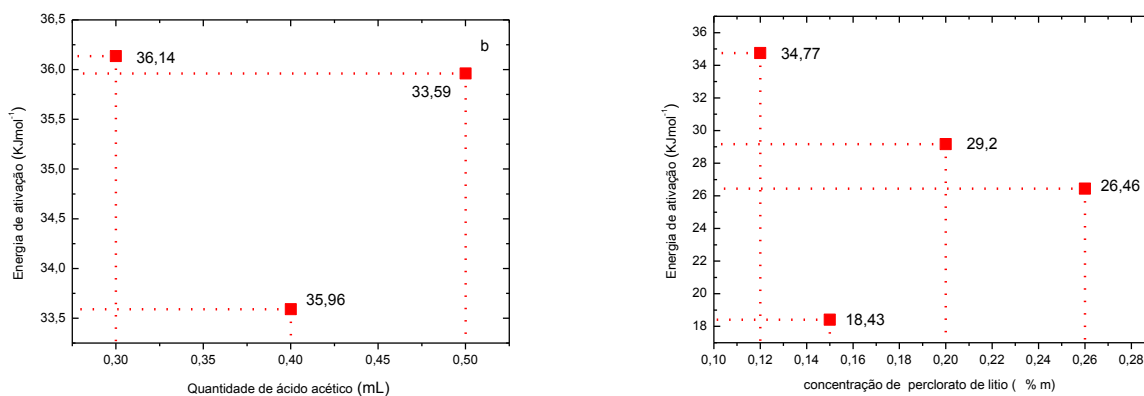


Figura 33 – Gráficos de energia de ativação para amostras de alginato de sódio plastificado com glicerol e contendo diferentes concentrações de: a) ácido acético e b) perclorato de lítio.

5 CONCLUSÕES

Os eletrólitos sólidos poliméricos a base de alginato de sódio foram obtidos através da sua plastificação com glicerol e adição de diferentes concentrações de ácido acético e/ou perclorato de lítio. Os filmes obtidos apresentaram-se transparentes, maleáveis e com boa aderência ao vidro e metal. Ao adicionar quantidades diferentes de ácido observou-se um aumento da condutividade iônica até um máximo e depois disso um decréscimo. A melhor condutividade aliada as melhores propriedades de transparência foram dadas pelas amostras contendo 0,3 mL de ácido acético, que foi de $8,7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente e de $1,15 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 80°C . Também estas amostras apresentaram energia de ativação de $36,14 \text{ kJ mol}^{-1}$. Já para as amostras contendo perclorato de lítio a melhor condutividade a temperatura ambiente foi de $3,11 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ e de $1,17 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, a 80°C , para a amostra com 15% de perclorato de lítio. Esta apresentou energia de ativação bem baixa, i.e., de $18,34 \text{ kJ mol}^{-1}$. Todas as amostras revelaram a não linearidade de condutividade em função da temperatura indicando o modelo VTF de condução.

As melhores amostras apresentaram elevados valores, i.e., 90% de transmitância na região visível do espectro eletromagnético, as temperaturas de transição vítrea da ordem de -50°C , a boa estabilidade térmica até 180°C , perdendo somente 10% de sua massa inicial no intervalo de temperatura de ambiente até 180°C . Além disso, foi constatado que o processo de plastificação com glicerol promoveu o aumento da porção amorfa das blendas e que as amostras com ácido acético nas concentrações entre 0,1 e 0,5 mL mostraram as superfícies bastante uniformes enquanto as amostras contendo perclorato de lítio demonstraram as superfícies uniformes somente para concentração de 12% em massa de sal. Acima deste valor as superfícies ficaram irregulares apresentando duas fases ou quebras, devido provavelmente ao excesso de sal de lítio. Em geral, os filmes apresentaram ótimas propriedades físico-químicas para a utilização em dispositivos eletroquímicos. A utilização dos filmes de alginato de sódio com quantidades maiores que 0,3 ml de ácido acético e maiores do que 15% em massa para os filmes feitos com perclorato de lítio não mostrou-se interessante devido as baixas condutividades ou baixa transparência ou mesmo fato de serem quebradiços e sofrerem processos de

sinérese devido as grandes quantidades ou de ácido ou de perclorato de lítio inseridas no filme. As amostras contendo grandes quantidades de sal de lítio, por serem muito higroscópicas têm suas propriedades afetadas tornando se opacas e quebradiças.

REFERÊNCIAS

- 1 COTTRELL, I. W.; BAIRD, J. K. Gums. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of chemical technology**. New York: John Wiley, 1980. p. 45-66. v. 12.
- 2 DUTTON, G. G. S. Polysaccharides. In: MARK, H. F.; KROSCWITZ, J. I. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: John Wiley, 1988. p. 87-147. v. 13.
- 3 NAKAMURA, K.; NISHIMURA, Y.; HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Thermal properties of water insoluble alginate films containig di and trivalent cations. **Thermochimica Acta**, v. 267, p. 343-353, 1995.
- 4 A GUIDE to the seaweed industry. Disponível em:
<http://www.fao.org/documents/show_cdr.asp?url_file=/DOCREP/006/Y4765E/y4765e08.htm>. Acesso em: 15 Jun. 2009.
- 5 DAY, D. F. Aldinates. In: KAPLAN, D. L. **Biopolymers from renewable resources**. Berlin: Springer- Velarg, 1998. p. 119-140.
- 6 ALGINATOS. Disponível em:
<<http://www.monografias.com/trabajos12/alginato/alginato.shtml>>. Acesso em 15 de Junho de 2009.
- 7 ERTESVAG, H.; VALLA, S. Biosynthesis and applications of alginates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 85-91, 1998.
- 8 GACESA, P. Alginates. **Carbohydrate Polymers**, v. 8, n. 3, p. 161-182, 1988.
- 9 KOBAYASHI, Y. Alginate fibers (High Performance Papers). In: SALAMONE, J. C. **Concise polymeric materials encyclopedia**. Boca Raton: CRC Press, 1999. p. 34-35.
- 10 CLARE, K. Algin. In: WHISTLER, R. L; BEMILLER, J. N. (Ed.). **Industrial gums: polysaccharides and their derivatives**. 3th ed. New York: Academic Press, 1993.
- 11 LIMA, A. M. F. **Estudo de propriedades físico-químicas de alginato de Sódio, pectina e blendas em solução e no estado sólido com aplicação em sistema de**

liberação de fármacos. 2006. 182 p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

12 GOMBOLTZ, W. R.; WEE, S. F. Protein release from alginate matrices. **Advanced Drug Delivery Reviews.** v. 31, n. 3, p. 267-285. 1998.

13 FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Production, properties and uses of alginates. In:_____ **Production and utilization of products from commercial seaweeds.** Roma, 1987. cap. 22. Edited by Dennis J. McHugh. Disponível em: <www.fao.org/docrep/X5822E/x5822e04.htm>, Acesso em: 13 Jun. 2009.

14 LARSEN, B.; SALEM, D. M. S. A.; SALLAM, M. A. E.; MISHRIKEY, M. M.; BELTAGY, A. I. Characterization of the alginates from algae harvested at the Egyptian Red Sea Cost. **Carbohydrate Research**, v. 338, n. 22, p. 2325-2336, 2003.

15 MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros.** 2a ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. 191 p.

16 O'NEIL, M. J.; SMITH, A.; HECKELMAN, P. E.; BUDAVARI, S. **The Merck Index:** an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 13th ed. Whitehouse: Merck, 2001.

17 JEON, C.; PARK, J. Y.; YOO, Y. J. Characteristics of metal removal using carboxylated alginic acid. **Water Research**, v. 36, n. 7, p. 1814-1824, 2002.

18 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.

19 CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based film as affected by hydrophilic plasticizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 45, n. 3, p. 622-626, 1997.

20 TANAKA, M.; IWATA, K.; SANGUANDEEKUL, R.; HANDA, A.; ISHIZAKI, S. Influence of plasticizers on the properties of edible films prepared from fish water-soluble proteins. **Fisheries Science**, v. 67, n. 2, p. 346-51, 2001.

21 NICOTERA, I.; RAMIERI, G. A.; TERENCEZI, M.; WEBSTER, M. I. A. Study of stability of plasticized PEO electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 164, n. 1-2, p.143-150, 2002.

22 FENTON, D. E.; PARKER, D. M.; WRIGHT, P. V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). **Polymer**, v. 14, n. 11, p. 589, 1973.

23 ARMAND, M. B. **Fast ion transport in solids**, W. Van Gool (Ed.), Amsterdam: North-Holland, 1973. p. 665.

24 PAWLICKA, A. M. **Desenvolvimento de dispositivos eletrocrômicos**. 2001. 74 p. Tese (Livre Docência em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

25 PAWLICKA, A.; DONOSO, J. P. Polymer electrolytes based on natural polymers. In: SANTOS, E. D.; SEQUEIRA, C. **Polymer electrolytes: fundamentals and applications**. In press.

26 FANTEUX, D.; MASSUCO, M.; BUREN, V.; SHI, J. Lithium polymer electrolyte rechargeable battery. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 13-14, p. 2185-2190, 1995.

27 NG, L. S.; MOHAMAD, A. A. Protonic battery based on a plasticized chitosan-NH₄NO₃ solid polymer electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 163, n. 1, p. 382-385, 2006. Número especial.

28 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. 249-55, 2005.

29 ALBINSSON, I.; MELLANDER, B. E.; STEVENS, J. R. Ion association effects and ionic conductivity in polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 60, p. 63-66, 1993.

30 VINCENT, C. A. Ion transport in polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 13-14, p. 2035-2040, 1995.

31 NEYERTZ, S.; BROWN, D. Local structure and mobility of ions in polymer

electrolytes: a molecular dynamic simulation study of the amorphous PEOxNaI system. **Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 10, p. 3797-3809, 1996.

32 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.

33 GRAY, F. M. **Solid polymer electrolytes: fundamentals and technological applications**. Weinheim: VCH Publishers, 1991. 245 p.

34 GUIMARÃES, K V. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amido plastificado com etileno glicol, carbonato de propileno e mistura de etileno glicol com poli(etileno glicol)**. 101 p. 2003. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

35 LONERGAN, M. C.; SHRIVER, D. F.; RATNER, M. A. Polymer electrolytes: the importance of ion-ion interactions in diffusion dominated behaviour. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 13-14, p. 2041-2048, 1995.

36 SIRCAR, A. K.; WEISSMAN, P. T.; KUMAR, B.; MARSH, R. A. Evaluation of doped polyethylene oxide as solid electrolyte. **Thermochimica Acta**, v. 226, p. 281-299, 1983.

37 MAGISTIS, A.; SINGH, K. PEO-based polymer electrolytes. **Polymer International**, v. 28, n. 4, p. 277-280, 1992.

38 MAGISTRIS, A.; MUSTARELLI, P.; QUARTARONE, E.; TOMASI, C. Transport and thermal properties of (PEO)(n)-LiPF₆ electrolytes for super-ambient applications. **Solid State Ionics**, v.136 –137, p. 1241-1247, 2000.

39 WRIGHT, P. V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide). **British Polymer Journal**, v. 7, n. 5, p. 319-327, 1975.

40 MOHANTY, A .K.; MANJUSRI, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 875 p.

41 U.S. CONGRESS, OFFICE OF TECHNOLOGY ASSESMENT. **Biopolymers: making materials nature's way-background paper**. Washington: U.S. Government Printing Office, 1993. 80 p.

42 RÓZ, A.L. da. O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros**, v. 13, n. 4, 2003.

43 FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis: uma solução para a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

44 FORTUNATO, E.; CORREIA, N.; BARQUINHA, P.; PEREIRA, L.; GONÇALVES, G.; MARTINS, R. High-performance flexible hybrid field-effect transistors based on cellulose fiber paper. **IEEE Electron Device Letters**, v. 29, n. 9, p. 988-990, 2008.

45 LENESE, J. F.; GANDINI, A.; SCHOENENBERGER, C. **Trends in polymer science**. p. 432. 1994.

46 GLASSE, M. D.; IDRIS, R.; LATHAM, R. J.; LINFORD, R. G.; SCHLINDWEIN, W. S. Polymer electrolytes based on modified natural rubber. **Solid State Ionics**. v. 147, n. 3-4, p. 289-294. 2002.

47 DANCZUK, M. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de quitosana**. 2007. 113 p. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

48 DRAGUNSKI, D.C. **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido**. 2003. 165 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

49 RAPHAEL, E. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amidos de mandioca: nativo, acetilado e oxidado – acetilado**. 2006. 110 p. Dissertação (mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

50 VIEIRA, F. D.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A. J. Conductivity of a gelatin-based polymer electrolyte. **Electrochemical Acta**. v. 53, n. 4, p. 1404-1408. 2007.

51 RAPHAEL, E.; AVELLANEDA, C. O.; MANZOLLI, B.; PAWLICKA, A. Agar-based films for application as polymer electrolytes, **Electrochimica Acta**, 2009. In press. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TG0-4WH2M4G-5/2/273f3740ccea5d59d167e88cdb22e1f>. Acesso em: 25 Nov. 2009.

52 MARTINS, F. R. **Determinação das estruturas cristalinas e moleculares por difração de raios-x de compostos contendo cobre.** São Carlos, 2001. 81 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

53 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction.** 2nd ed. Reading: Addison–Wesley, 1978. 555 p.

54 CALLISTER-JUNIOR, W. D. The structure of crystalline solids. In:_____ **Fundamentals of material science and engineering.** 3th ed. New York: John Willeys, 1993. cap. 3, p. 30-59.

55 WHITE, J. R.; THOMAS, E. L. Advances in SEM of Polymers. **Rubber Chemistry and Technology**, v.57, p.458, 1984.

56 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.

57 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental.** Tradução de Ignez Caracelli, Paulo Celso Isolani, Regina Helena de Almeida Santos, Regina Helena Porto Francisco. 5a ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

58 WILLARD, H.; MERRITT, J. L.; DEAN, J. **Análise instrumental.** 2a ed., Lisboa: Fundação Calauete Gulbenkian, 1974. 986 p.

59 LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLLONA, 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.

60 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro. 5a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. 387 p.

61 SKOOG, D. A.; WEST, D.; HOLLER, F. J. **Analytical Chemistry.** 5th ed. Philadelphia: Saunders College, 1990. 642 p.

62 DENNEY, R. C.; SINCLAIR, R. **Visible and ultraviolet spectroscopy**. London: John Wiley, 1993. 197 p.

63 SOMMER, L. **Analytical absorption spectrophotometry in the visible and ultraviolet: the principles**. New York: Elsevier, 1989. 310 p.

64 RODRIGUES, V. G.; MARCHETTO, O. **Análises térmicas**, 2003. 47 p. Monografia (Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

65 CANEVAROLO-JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. 448 p.

66 MACHADO, G. O. **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose – hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose**. 2004. 127 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

67 ALVES, V. A. **Caracterização físico-química por espectroscopia de impedância eletroquímica e estudo da estabilidade de ânodos de óxidos de importância em eletrocatalise: o sistema IrO₂ - TiO₂ - CeO₂**. 1998. 235 p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

68 MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**. Nova York: John Wiley, 1987. 346 p.

69 RODRIGUES, D. **Influência da umidade nas medidas de condutividade iônica de eletrólitos sólidos poliméricos obtidos de amido plastificado**. 2003. 101 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

70 BRUCE, P. G. Electrical measurements on polymer electrolytes. In: MACCALLUM, J. R.; VINCENT, C. A. **Polymer electrolytes reviews**. London: Elsevier, 1987. p. 237-274.

71 GIROTTO, 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.

72 SONG Y.; JANE, J. Characterization of barley starches of waxy, normal, and high amylose varieties. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, n. 4, p. 365-377, 2000.

73 NOBLE, L.; GRAY, A. I.; SADIQ, L.; UCHEGBU, I. F. A non-covalently crosslinked chitosan based hydrogel. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 192, n. 2, p. 173-182, 1999.

74 FURTADO, C. **Polímeros condutores iônicos de matriz poli(tetrametileno glicol)**. 1998. 107 p. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1998.

75 COHEN, M. H.; TURNBULL, D. Molecular transport in liquids and glasses. **Journal of Chemical Physics**, v. 31, p. 1164-1169, 1959.

76 LEMES, N. H. T.; SILVA, G. G. Análise de ajustes de curvas de condutividade iônica em função da temperatura em eletrólitos poliméricos In: REUNIAO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 18.; 1995, Caxambu. **Resumos...** Minas Gerais, SBQ, 1995. p. 65.

77 ADAM, G.; GIBBS, J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. **Journal of Chemical Physics**. v. 43, p. 139-146, 1965.

78 GOULART, G., LEMES, N. H. T.; PAOLI, M. A. Solid state polymeric electrolytes based on poly(epychlorhydrin). **Solid State Ionics**, v. 93, n. 1-2, p. 105-116, 1996.

79 RATNER, M. A. Aspects on theoretical treatment of polymer solid electrolytes: transport theory and models. In: MACCALLUM, J. R.; VINCENT, C. A. **Polymer electrolytes reviews**. London: Elsevier Applied Science, 1987. p. 173-236.

80 VINCENT, C. A. Polymer electrolytes. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 145-261, 1987.

81 GUILHERME, L. A.; SILVA, R. A. **Estudos de sistemas eletrólitos poliméricos para a obtenção de célula eletroquímica de emissão de luz (lec)**. Universidade

Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008. 21 p. Relatório de avaliação para iniciação científica.

82 EGAWA, E. Y. **Caracterização térmica e reológica de blendas de glicerol: colágeno tipo I de diferentes tecidos.** 2007. 106 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

83 GILES, J. R. M.; GRAY, F.; MACCALLUM, J. R.; VINCENT, C. A. Synthesis and characterization of ABA block copolymer based. **Solid Polymer Electrolytes**, v. 28, p. 1977-1981, 1987.

84 TORELL, L. M.; SCHANTZ, S. Polymer electrolyte reviews, New York: Elsevier, 1989. 360 p. v. 2. Edited by. J. R. MACCALLUM.

85 CHRISTIE, A. M.; LILLEY, S. J.; STAUNTON, E.; ANDREEV, Y. G.; BRUCE, P. G. Increasing the conductivity of crystalline polymer electrolytes. **Nature**, v. 433, n. 7021, p. 50-53, 2005.

86 ALBINSON, I.; MELLANDER, B.; STEVENS, J. R. Electrical spectroscopy studies of lithium and magnesium polymer electrolytes based on peg400. **Journal of Chemical Physics**, v. 96, n. 1, p. 681, 1992.

87 NEYERTZ, S.; BROWN, D. Local structure and mobility of ions in polymer electrolytes: a molecular dynamics simulation study of the amorphous PEO(x)NaI system. **Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 10, p. 3797-3809, 1996.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)