



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

**MÔNICA MARIA SOLANGE DA SILVA**

**COMPÓSITOS DE SAIS DE LÍTIO COM POLIETILENO-B-  
ÓXIDO POLIETILENO: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES**

Juazeiro-BA  
2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

**MÔNICA MARIA SOLANGE DA SILVA**

**COMPÓSITOS DE SAIS DE LÍTIO COM POLIETILENO-B-  
ÓXIDO POLIETILENO: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES**

Trabalho apresentado a Universidade Federal do Vale do São Francisco -UNIVASF, Campus de Juazeiro, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

Juazeiro-BA  
2011

Silva, Mônica Maria Solange da.  
S586c Compósitos de sais de lítio com polietileno-b-óxido de  
pelietileno: fundamentos e aplicações / Mônica Maria Solange  
da Silva . – – Juazeiro, 2011.  
65 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) –  
Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus  
Juazeiro-BA.

Orientador: Dr. Helinando Pequeno de Oliveira.

1. Polímeros - Análise. 2. Lítio. 3. Pilha. I. Título. II. Duarte  
Junior, Romeu.

CDD 668.9



**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO**

Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA

Tel/Fax: (74)3614-1932, [www.univasf.edu.br/~cpgcm](http://www.univasf.edu.br/~cpgcm)

**COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA  
DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Mestranda: Mônica Maria Solange da Silva

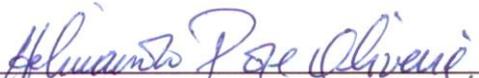
Compósitos de sais de lítio com polietileno-b-óxido polietileno:  
fundamentos e aplicações

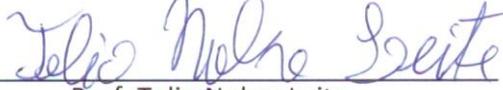
A banca examinadora, composta pelos professores Helinando Pequeno de Oliveira (Presidente e Orientador), Telio Nobre Leite e José Américo Moura da Universidade Federal do Vale do São Francisco da Universidade Federal de Pernambuco, consideram o candidato:

Aprovado

Reprovado

Secretaria do Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos  
Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco ao  
vigésimo nono dia do mês de abril de 2011.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Helinando Pequeno de Oliveira  
Presidente e Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Telio Nobre Leite

  
\_\_\_\_\_  
Prof. José Américo Moura

“Que preciosos para mim, ó Deus são os teus pensamentos! E como é grande o som deles! “ Salmo 139.17

Dedico este trabalho ao meu querido marido Mário e a minha linda filha Maria Laura pela importância que representam na minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela sua bondade,

Aos meus pais, Vicente e Irene pelo incentivo,

Ao meu marido, Mário pelo auxílio e companhia durante todo o curso,

A minha sogra, Maria de Fátima pelo apoio,

A toda minha família pelo estímulo,

Aos professores Jaques e Clara pela participação nas pesquisas,

Ao professor Helinando pela compreensão e ajuda na conclusão deste trabalho.

## RESUMO

Polímeros que funcionam como solvente para um sal em eletrólitos com aplicações em dispositivos eletrônicos como as pilhas tem se tornado objeto de estudo nos dias atuais. Neste trabalho realizamos a análise da variação da absorção de vapor de água e da impedância em compósitos formados por sais de lítio combinados com copolímeros em bloco (óxido de polietileno-b-polietileno (PE-b-PEO 50% e PE-b-PEO 80%)) e seus derivados os quais foram obtidos a partir da oxidação do grupo hidroxila nas extremidades do copolímero PE-b-PEO 80% modificado a grupos que caracterizam ácido carboxílico (PE-b-PEO 80%)CH<sub>2</sub>COOH. Estes, reagiram com cátions de sais sódicos formando (PE-b-PEO 80%)CH<sub>2</sub>COO~Na<sup>+</sup>. As técnicas utilizadas na caracterização dos copolímeros modificados foram FTIR, espectrometria de massa e a espectroscopia de impedância elétrica (EIS) para verificar a absorção de água dos copolímeros e seus compósitos com nitrato de lítio, bem como as suas propriedades elétricas. Com os resultados obtidos, pudemos observar que nos compósitos de PE-b-PEO 80% e nitrato de lítio, a combinação de PE-b-PEO 80% + (21% de nitrato de lítio) apresentou melhor capacidade de absorção e também características que permite o emprego deste compósito em condutores poliméricos iônicos. Nos demais compósitos, a saber, (PE-b-PEO 80%)CH<sub>2</sub>COOH e (PE-b-PEO 80%)CH<sub>2</sub>COO~Na<sup>+</sup> foi observado que a taxa de absorção cresce na seguinte ordem: OH, COOH, COO~Na<sup>+</sup>. Além disso, ambos (PE-b-PEO 80%)CH<sub>2</sub>COOH e (PE-b-PEO 80%)CH<sub>2</sub>COO~Na<sup>+</sup> + (21% de nitrato de lítio) mostraram uma tendência de condutância com temperatura controlada de acordo com a equação Hopping. Dessa forma, notamos que os compósitos preparados demonstram peculiaridades semelhantes com as dos materiais utilizados como solventes de eletrólitos poliméricos iônicos, os quais são usados na montagem de pilhas de lítio.

## ABSTRACT

Polymers with functional action of solvent to electrolyte salts are object of analysis in applications such as development of new batteries for electronic devices. In this work, we analyze the sorption of water from measurements of impedance in composites obtained from combination of block copolymers (polyethylene-b-polyethylene oxide – PE-b-PEO 50% and PE-b-PEO 80%) and derivatives from which the oxidation of hydroxyl group in the end of chains promotes its substitution by carboxyl groups and the subsequent sodium salts ((PE-b-PEO 80%) CH<sub>2</sub>COOH and (PE-b-PEO 80%)CH<sub>2</sub>COO~Na<sup>+</sup>), respectively.

In this direction we have used traditional techniques for characterization, such as FTIR, mass spectrometry, electrical impedance spectroscopy in order of analyzing the water sorption in the copolymers and derivatives. From the results, we verified that combination of PE-b-PEO 80% + (21% of lithium nitrate) characterizes the system with optimized sorption of water, allowing its use in ionic polymeric conductors. The order of water sorption in others composites was established as: OH, COOH, COO~Na<sup>+</sup>. Added to these findings, it was verified electrical behavior of samples is established according the Hopping theory.

## ÍNDICE

Dedicatória.....	iv
Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Introdução.....	10
Capítulo 1.....	11
1. Polímeros.....	11
1.1. Conceito.....	11
1.2. Classificação dos Polímeros .....	12
1.2.1. Quanto ao Tipo Estrutura Química.....	12
1.2.2. Quanto à Estrutura Molecular.....	14
1.2.3. Quanto ao tipo de ligação intermolecular.....	15
1.2.4. Quanto à estereoregularidade.....	16
1.3. Cristalinidade.....	17
1.4. Massa Molecular.....	18
1.5. Copolímeros .....	20
1.5.1. Copolímero em Bloco.....	20
1.5.1.1. Copolímero de polietileno-b-óxido de polietileno (PE-b-PEO).....	21
1.5.2. Síntese de copolímero.....	22
1.6. Aplicação de copolímeros.....	23
1.7. Pilhas.....	23
1.7.1. Pilhas de lítio.....	25
Capítulo 2.....	28
2. Modelos Teóricos e Técnicas de Caracterização.....	28
2.1. Modelo de Arrhenius.....	28
2.2. Modelo de Williams – Landel – Ferry (WLF).....	30
2.3. Teoria da difusão Fickiana.....	31
2.4. Calorimetria diferencial de varredura – DSC.....	34
2.5. Análise gravimétrica.....	37
2.5.1. Termogravimetria.....	37
2.6. Espectroscopia de impedância.....	38
2.7. Espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier – FTIR.....	42
Capítulo 3.....	44
3. Procedimento Experimental.....	44
3.1. Materiais.....	44
3.2. Equipamentos.....	45
3.3. Métodos.....	45
3.4. Resultados .....	48
3.4.1. Caracterização do PE-b-PEO 80% modificado a ácido carboxílico (PE-b-PEO 80%)CH <sub>2</sub> COOH e sal (PE-b-PEO 80%) CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> .....	48
3.4.2. Experimentos de absorção de vapor de água.....	49
3.4.3. Dependência da temperatura com as propriedades elétricas de compósitos.....	53
3.4.3.1. PEO PE-b-80% + compósito (21% de nitrato de lítio).....	53
3.4.3.2. (PE-b-80% PEO)CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> + compósito (21% de nitrato de lítio) .....	56
3.4.3.3. (PE-b-80% PEO) CH <sub>2</sub> COOH + (21% de nitrato de lítio) composto .....	57
3.5. Calorimetria de Varredura Diferencial - DSC .....	58

Capítulo 4 .....	61
4.1. Conclusões.....	61
Referências Bibliográficas.....	63

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, foi possível perceber um enorme desenvolvimento na produção e utilização de equipamentos eletrônicos portáteis cada vez menores nos mais diversos segmentos devido à existência das pilhas [1, 2].

Junto com o crescimento de produção de pilhas, surgiu o problema do seu descarte causando sérios prejuízos ao meio ambiente. Por este motivo, vários estudos vêm sendo realizados tomando como foco o desenvolvimento de pilhas com alta potência, alta densidade de energia, maior durabilidade, operação em uma larga faixa de temperatura, e principalmente, visando a segurança [1 – 5].

Assim, o grande interesse na busca de um material apropriado para a produção da pilha tem conduzido muitos cientistas ao estudo de eletrólitos poliméricos, pois estes pertencem ao grupo dos condutores iônicos e demonstram um bom potencial no uso de baterias de lítio [3].

O avanço das pesquisas na área de eletrólitos poliméricos partiu de sistemas conhecidos como eletrólitos secos e avançou na preparação de compósitos. Dentre os diversos tipos de eletrólitos poliméricos, o óxido de polietileno apresenta uma ótima habilidade para dissolver o sal agindo como matriz na preparação de eletrólitos [6].

Neste contexto, o estudo desta dissertação está baseado na síntese de compósitos preparados a partir dos copolímeros PE-b-PEO 50% e PE-b-PE 80% e sais de lítio com a finalidade de aplicá-los como eletrólitos poliméricos em dispositivos eletroquímicos investigando principalmente suas propriedades de absorção de vapor de água.

No decorrer desta dissertação abordaremos uma revisão teórica sobre polímeros, suas classificações e sobre a utilização de copolímeros na fabricação de pilhas secas. Em seguida, a descrição de modelos e técnicas adotadas na caracterização do compósito preparado e por fim os resultados obtidos.

## CAPÍTULO 1

### 1. POLÍMEROS

#### 1.1. Conceito

Um polímero é uma substância que consiste em grandes moléculas (macromoléculas), formadas por pequenas unidades simples que se repetem e são unidas por ligações covalentes (Fig. 1a). Normalmente se representa um polímero como a unidade repetitiva (Fig. 1b), denominada *mero*, entre parênteses e com um subíndice “n” que indica o número de unidades repetitivas [7, 8].

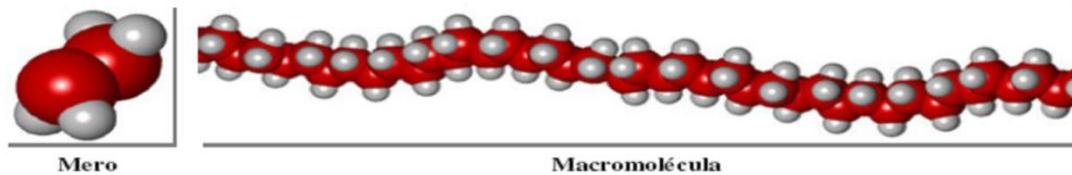


Figura 1a. Representação de uma cadeia polimérica.

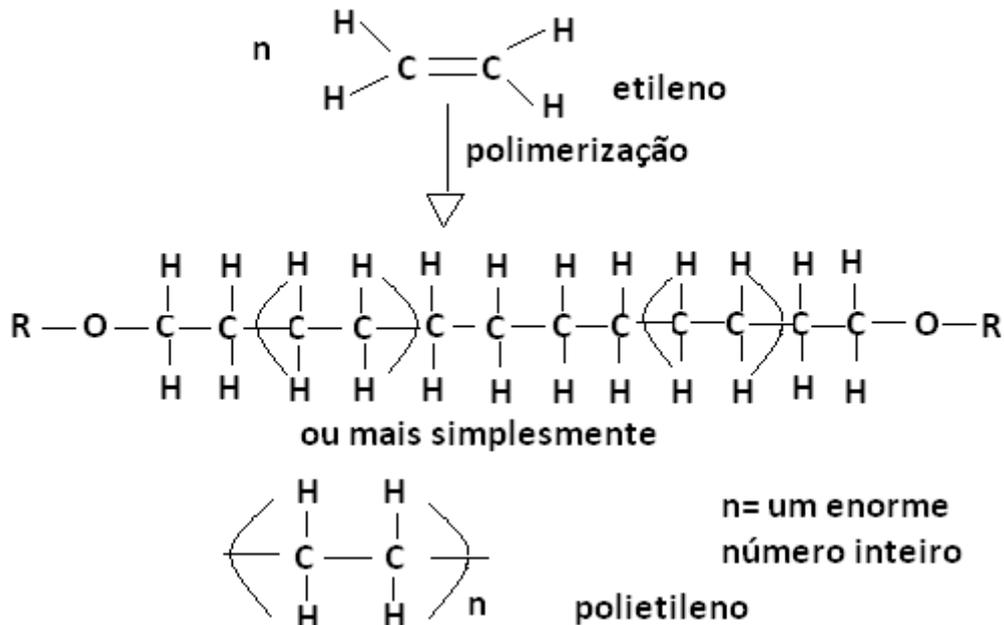


Figura 1b. Representação de polimerização e de um monômero.

Esta repetição de meros é normalmente semelhante ao monômero com o que se forma o polímero, assim um monômero é uma pequena molécula utilizada como material de partida para a produção do polímero [7- 10].

Em suma, um polímero é um material constituído por moléculas caracterizadas pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos ligados uns aos outros em quantidades suficientes para fornecer um conjunto de propriedades que não variam acentuadamente com a adição ou remoção de uma ou algumas unidades constitucionais [7- 8].

## 1.2. Classificação dos Polímeros

### 1.2.1. Quanto ao Tipo de Estrutura Química

Quando um polímero é composto por um só tipo de pequenas moléculas ou monômeros é chamado de *homopolímero* e sua composição apresenta uma cadeia totalmente homogênea exceto pelos grupos funcionais (Fig.2). Ao contrário dos homopolímeros os *copolímeros* apresentam uma cadeia heterogênea, possuindo dois ou mais meros diferentes (comonômeros) em sua estrutura. A intenção de produzir copolímeros é normalmente devido ao fato de gerar alterações nas propriedades dos polímeros [8 -10].

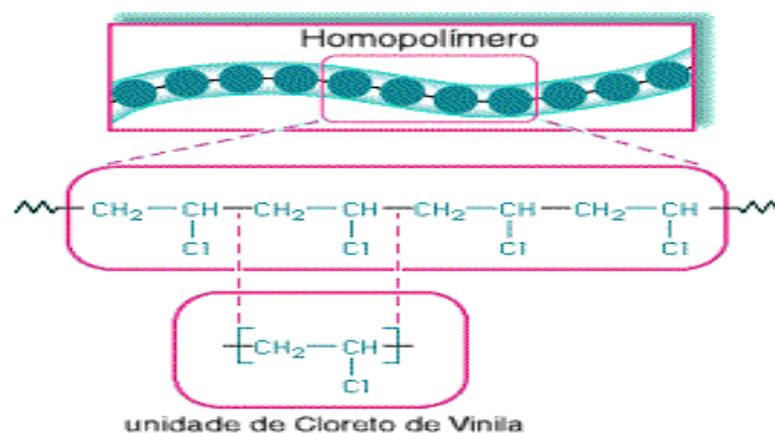


Figura 2. Estrutura de um homopolímero

Os copolímeros podem ser divididos em: *copolímero aleatório*, onde os diferentes meros se dispõem na cadeia sem padrão definido devido à distribuição

dos diversos monômeros que variam em cada síntese realizada (Fig.3); *copolímero alternado*, onde os diferentes meros se alternam ao longo da cadeia polimérica (Fig.4); *copolímeros em bloco* que são formados pela união de grandes e contínuas seqüências (chamadas blocos ) de homopolímeros diferentes ligados uns aos outros linearmente (Fig. 5) e *copolímeros grafitizados* formados por homopolímero inseridos na cadeia de um outro homopolímero criando ramificações conforme é mostrado na Fig.6 [8 - 12].

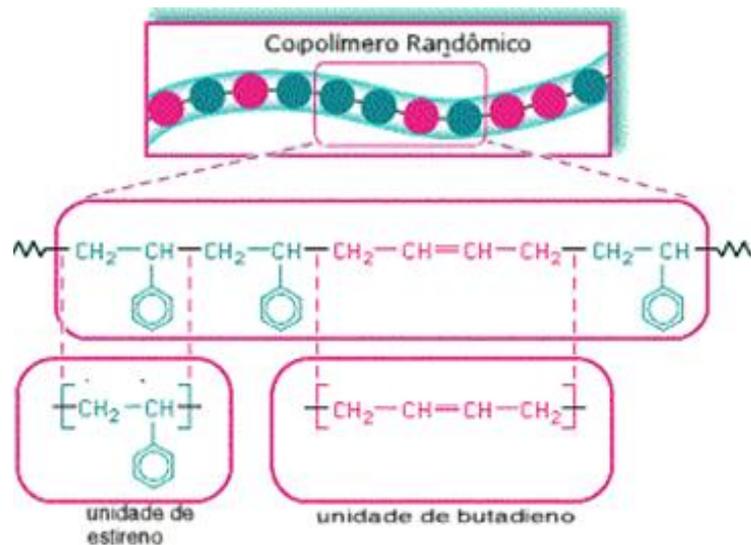


Figura 3 - Estrutura de um copolímero estatístico

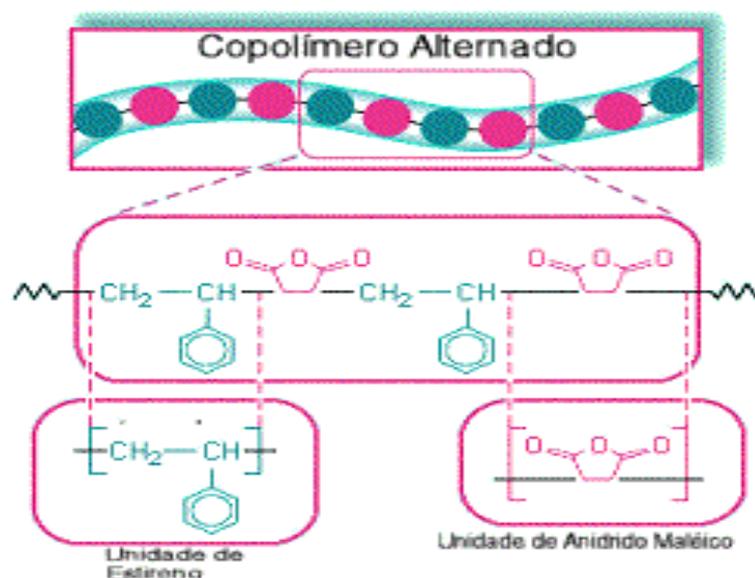


Figura 4 - Estrutura de um copolímero alternado

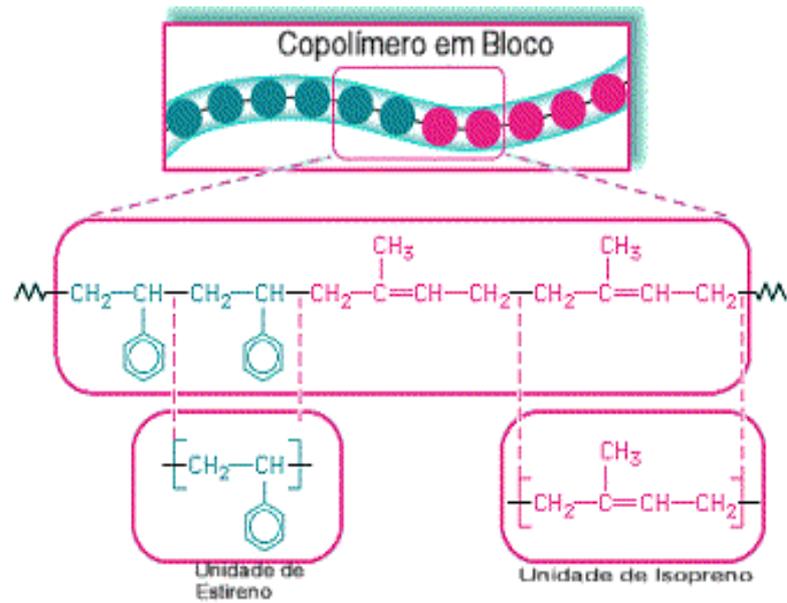


Figura 5. Estrutura de um copolímero em bloco

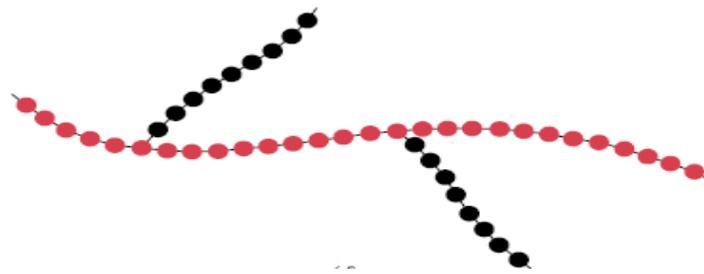


Figura 6. Estrutura de Copolímero grafitizado.

### 1.2.2. Quanto à Estrutura Molecular

Os meros dos polímeros podem se estruturar dispostos em toda extensão da cadeia principal de forma *linear* (Fig.7a); *ramificada* com prolongações curtas ou longas partindo da cadeia principal (Fig.7b) ou *reticulada* onde as cadeias poliméricas estão ligadas entre si através de segmentos unidos por ligações covalentes como mostra a Fig. 7c [8 - 10, 13].

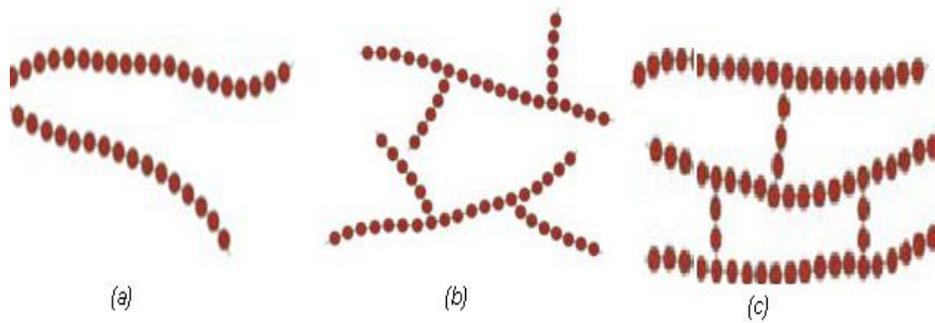


Figura 7a. Polímero linear; 7b. Polímero ramificado e 7c. Polímero cruzado ou reticulado

### 1.2.3. Quanto ao tipo de ligação intermolecular

As cadeias poliméricas estão ligadas uma às outras através de forças moleculares secundárias fracas. Estas interações aumentam com a presença de grupos polares e diminuem com o aumento da distância entre moléculas, sendo classificada em: *Forças de Van der Waals* e *pontes de hidrogênio*.

As interações de Van der Waals ocorrem de duas maneiras: A *interação dipolo-dipolo* quando uma molécula apresenta polaridade, ou seja, uma extremidade é eletropositiva e outra eletronegativa de acordo com a Fig.8. Estas, ao aproximarem-se proporciona uma força de atração entre elas, cuja energia de ligação é baixa variando entre 2 e 9 kcal/mol, com distância média de ligação de 3 a 5 Å [9,10,14] e a *interação dipolo-dipolo induzido (ou forças de indução)* que ocorre quando um dipolo permanente pode promover um desequilíbrio de cargas em uma molécula próxima [26], dando origem a um dipolo induzido de onde surge uma força de atração secundária fraca segundo a fig. 9 [8-9,15-16].

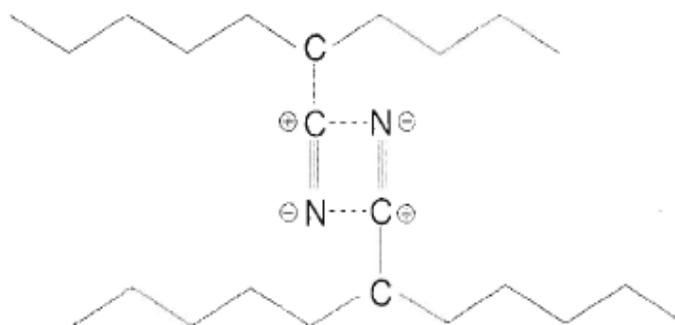


Figura 8. Interação entre dois dipolos permanentes da poliacrilonitrila PAN .

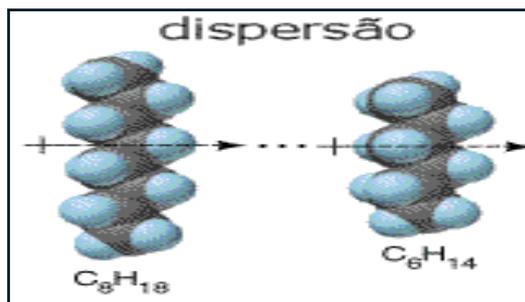


Figura 9. Interação entre dois dipolos induzidos

As interações *ponte de hidrogênio* é uma força secundária fraca e envolve longas distâncias e baixas energias entre átomos de hidrogênio e átomos extremamente eletronegativos como o flúor, o oxigênio e o nitrogênio nos estados sólidos e líquidos como mostra a fig. 10 [9-10,14].

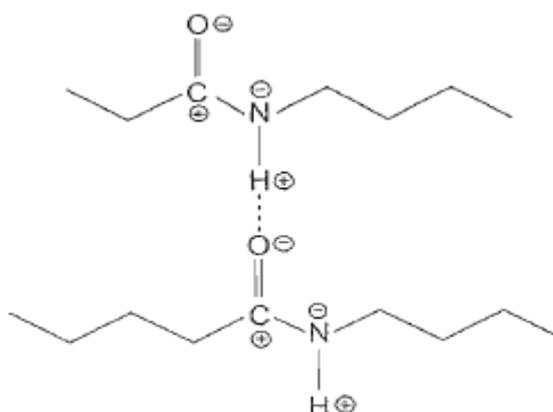


Figura 10. Ponte de hidrogênio formada entre a carbonila C=O e o grupo N-H, pertencentes a dois segmentos de cadeia de uma poliamida (ou náilon).

#### 1.2.4. Quanto à estereoregularidade

A estereoregularidade ou taticidade do polímero está relacionada à forma como os grupos funcionais estão dispostos na molécula. Esta disposição pode ser *atático* (não estereoregular) (Fig. 11a); *isotática*, quando a configuração dos radicais é sempre voltada para o mesmo lado da cadeia polimérica (Figura 11b) e *sindiotática*, quando a configuração dos radicais é alternada ao longo da cadeia principal (Fig.11c) [7-10].

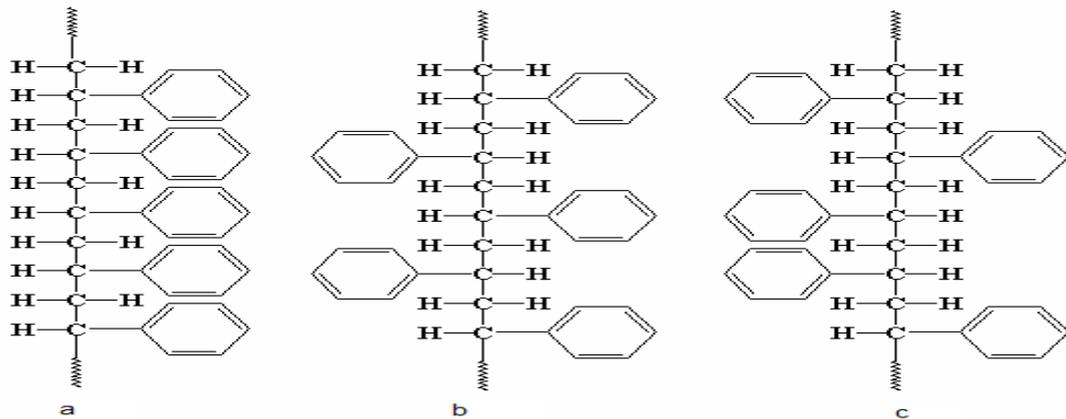


Figura 11. Configuração de polímero a. isotático, b. sindiotático e c. Atático.

### 1.3. Cristalinidade

O estado de conformação das cadeias poliméricas pode ocorrer como um material cristalino ou semi-cristalino. No primeiro caso, as cadeias estão ordenadas e com forma definida, já os polímeros semi-cristalinos encontram-se no estado intermediário e portanto, nem são totalmente amorfos, nem totalmente cristalinos [8].

Os arranjos atômicos do estado cristalino dos polímeros apresentam-se de forma mais complexa se comparados aos de outros materiais como metais ou cerâmicas, pois estes envolvem apenas átomos ou íons, já os polímeros, envolvem moléculas. Assim, a cristalinidade destas moléculas é conhecida como um empacotamento de cadeias poliméricas, unindo-se de maneira a criar um arranjo ordenado [10]

O tamanho e a complexidades das moléculas acarretam no comportamento ora totalmente cristalino, no caso dos sólidos, ora completamente amorfos, como acontece com os líquidos, ora parcialmente cristalino apresentando regiões cristalinas dispersas dentro do remanescente material amorfo [8].

O grau de cristalinidade dos polímeros varia de totalmente amorfo a quase cristalinos (até cerca de 95%) pois depende da taxa de resfriamento durante a sua solidificação e da configuração da cadeia. Para que estes materiais atinjam uma configuração ordenada é necessário que haja tempo suficiente para que as cadeias se movam e se alinhem [10].

A cristalização nos polímeros lineares ocorre com mais facilidade porque virtualmente não existem restrições para impedir o alinhamento da rede. Entretanto,

os polímeros ramificados nunca são altamente cristalizados devido ao fato de que qualquer ramificação interfere na cristalização logo, polímeros em rede são quase inteiramente amorfos, enquanto que polímeros de cadeias cruzadas podem apresentar vários graus de cristalinidade [10].

Outro fator que influencia no grau de cristalinidade dos polímeros é a estereoisomeria. Assim, polímeros atáticos são difíceis de cristalizar; entretanto, polímeros isotáticos e sindiotáticos se cristalizam muito mais facilmente porque a regularidade da geometria dos grupos laterais facilita o processo de ajuste juntamente às cadeias adjacentes. Além disso, quanto maior for o volume e o tamanho dos grupos ligados lateralmente, menor será a tendência à cristalização.

Para copolímeros, como uma regra geral, quanto mais irregular e mais randômico forem os arranjos de meros, maior a tendência de serem amorfos. No caso, dos copolímeros em bloco e alternados existe alguma probabilidade de cristalização, já os copolímeros randômicos e enxertados são normalmente amorfos [8, 13].

#### 1.4. Massa Molecular

Durante a polimerização, cadeias que possuem diferentes comprimentos serão formadas pela adição de uma grande quantidade de monômeros resultando, portanto, em uma distribuição de comprimentos de cadeia (fig.12). Logo, uma distribuição de massas moleculares também será obtida, porém não sendo possível obter um valor único e definido para a massa molecular do polímero. Sendo que este deve ser calculado baseado numa média das massas moleculares da distribuição.

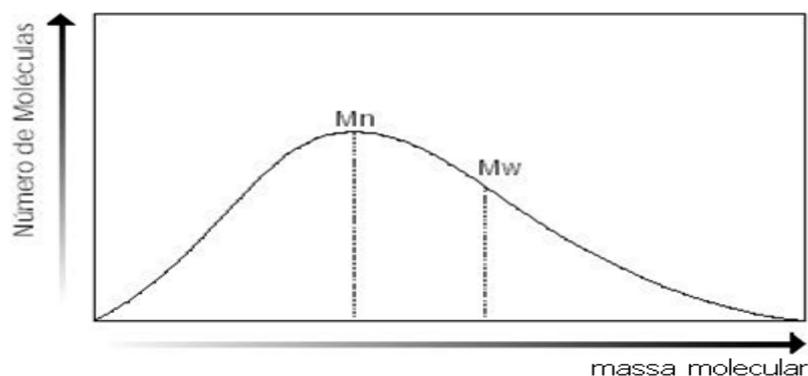


Figura 12. Distribuição de massas moleculares e representação das massas moleculares médias.

As principais medidas do peso molecular médio do polímero são [8,10,13,15, 17]:

- Mn – Massa Molecular Médio Numérico

$$M_n = \frac{\text{massa total de polímero}}{\text{número total de moléculas de polímeros}} \quad \text{Eq. 1}$$

- Mw – Massa Molecular Médio Ponderal

$$M_w = \frac{\sum C_i \cdot M_i}{\text{massa total}} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

- $c_i$  a massa total das moléculas de comprimento de cadeia  $i$
- $M_i$  a massa do polímero de comprimento de cadeia  $i$

Além das massas moleculares médias, a amplitude da distribuição de massas moleculares pode ser caracterizada pela polidispersidade do polímero através da equação:

$$Z = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{Eq. 3}$$

O tamanho médio e a distribuição de comprimentos das cadeias poliméricas influencia diretamente nas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e reológicas e no comportamento do polímero durante o seu processamento. Por esta razão, os polímeros são caracterizados principalmente por seu peso molecular [8, 10,13].

Tanto o peso molecular quanto a distribuição de pesos moleculares são determinadas pelas condições operacionais da reação, sendo que diferentes condições operacionais produzirão polímeros com pesos moleculares médios diferentes.

Devido à grande competição industrial, são de extrema importância: a habilidade de poder controlar o peso molecular do polímero durante sua produção; e o entendimento de como o peso molecular influencia nas propriedades finais do polímero [15-17].

## 1.5. Copolímeros

Os copolímeros são macromoléculas formadas por duas ou mais unidades estruturais diferentes dispostas aleatoriamente, numa sequência *radial* ou *linear*, como é o caso dos copolímeros em blocos [9,11].

Existem basicamente dois tipos de copolímeros no que se refere à uniformidade de distribuição das unidades monoméricas nas macromoléculas. Eles são do tipo uniforme e não-uniforme [9,12]. No primeiro caso, o copolímero é obtido quando as reatividades relativas dos monômeros A e B são similares e a distribuição das unidades monoméricas se dá aleatoriamente [8-9]. No segundo, os monômeros apresentam reatividades relativas diferentes e obtêm polímeros não uniformes. Se a diferença da reatividade não for demasiadamente alta, podem-se obter copolímeros com razoáveis uniformidades na distribuição das unidades monoméricas mediante a adição de monômero em forma separada e com velocidades diferentes [9,18].

### 1.5.1. Copolímero em Bloco

Copolímeros em bloco são compostos de dois ou mais polímeros diferentes, covalentemente ligados. Essa classe de materiais poliméricos sofre separação de fase da ordem nanométrica, a saber, uma fase amorfa e outra cristalina, como é o caso do copolímero polietileno-b-poli(óxido de etileno) estudado neste trabalho, que possibilita o desenvolvimento de eletrólitos com altos valores de condutividade iônica sem comprometimentos significativos nas propriedades mecânicas da matriz [19-20].

A combinação de componentes amorfos e cristalinos é cientificamente significativa, devido aos diversos tipos de transições de fase e das mudanças morfológicas no processo de cristalização. Dessa forma, a morfologia entre as lamelas dos copolímeros amorfos pode ser alterada, dependendo da temperatura e/ou da relação de comprimentos segmentares [21].

Em um copolímero em bloco cujos segmentos poliméricos são diferentes, a tendência de separar um do outro ocorre devido à sua imiscibilidade, entretanto a existência de uma ligação covalente ligando esses dois segmentos controla a geometria interfacial resultando em vários tipos de morfologias [21].

A ação de copolímeros em bloco nas propriedades mecânicas está relacionada ao diâmetro e à adesão da partícula. Estes dois fatores estão inter-relacionados e precisam ser cuidadosamente controlados [22].

Em geral se refere a polímeros de massa molar elevada (acima de 20.000 g/mol) e se apresentam como sólidos brancos e quebradiços. Isso aumenta a cristalinidade da estrutura e a viscosidade.

A solubilidade em água e em solventes orgânicos polares é considerável e cresce inversamente proporcional à massa molar podendo ser afetada pela temperatura [23].

#### 1.5.1.1. Copolímero de polietileno-b-óxido de polietileno (PE-b-PEO)

Os óxidos de polietileno, também conhecido como PEO, são moléculas aparentemente simples que apresentam estrutura linear ou ramificada e são poliéteres neutros, solúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos [23].

Entre os copolímeros em bloco cristalinos, o polietileno bloco de poli óxido de etileno (Fig.13), é uma combinação típica de componentes cristalinos. Este copolímero tornou-se um dos mais importantes copolímeros dibloco para o estudo da cristalização e de comportamentos de transição de fase, porque os dois componentes têm estruturas químicas relativamente simples. Este copolímero foi conhecido como um tensoativo de caráter anfifílico, e exibe os vários tipos de morfologia, bem ordenada e também desordenada dependendo da concentração em um solução aquosa [11, 24-25].

O PE-b-PEO é um copolímero dibloco cristalino, mas torna-se cristalino-amorfo, quando parte do PEO é derretido, já que o PE tem ponto fusão maior.

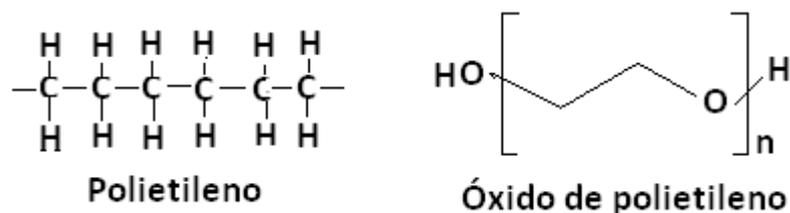
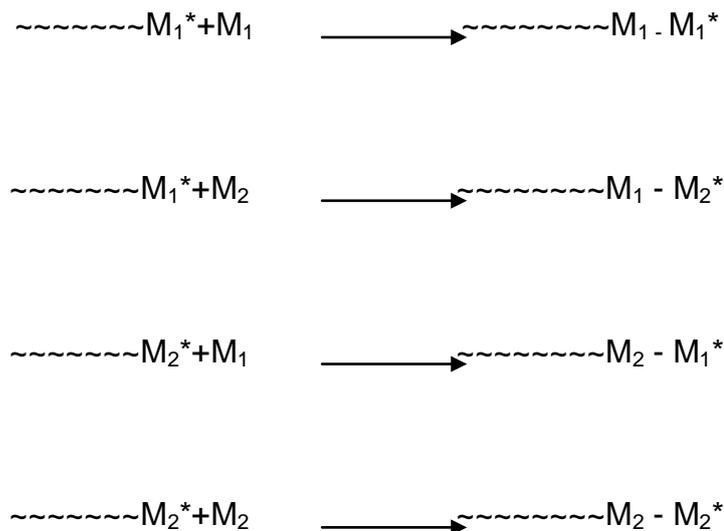


Figura 13. Estrutura de polietileno e de óxido de polietileno

### 1.5.2. Síntese de copolímero

Os primeiros cientistas, de acordo com a literatura [12,18,19,26], a sintetizarem copolímeros em bloco líquido cristalinos foram Adams e Gronski em 1989 abrindo caminho para que diversos outros estudiosos desenvolvessem trabalhos relacionados à produção destes materiais.

A copolimerização natural (sem interferência externa) de dois comonômeros diferentes  $M_1$  e  $M_2$ , dependendo da reatividade de cada um deles consigo mesmo e com o outro, normalmente gera copolímeros diferentes, isto é, alternado, ao acaso e em bloco. Em um determinado momento durante a polimerização, quando o crescimento da cadeia polimérica inicia, resulta em diferentes reações, onde cada uma delas terá uma constante de reatividade  $k_{ij}$  conforme estão representadas no esquema abaixo. [9].



Esquema 1 . polimerização de comonômeros

Além disso, neste dado instante, a concentração das espécies presentes torna-se constante. Com isso, o valor da constante de reatividade  $k_{ij}$  vai determinar a velocidade de reação, pois  $v = k_{ij} \cdot [M_i] \cdot [M_j]$ . Assim, a razão de reatividade  $r$  é definida como:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad \text{e} \quad r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Quando a razão de reatividade é próxima de zero, significa que  $r_1$  e  $r_2$  possuem valores pequeno. Desta forma,  $k_{11}$  e  $k_{22}$  deve ser menor do que  $k_{12}$  e  $k_{21}$ , ou seja, a reatividade de monômeros iguais é menor do que a reatividade de

monômeros diferentes. Logo, a reação de comonômeros iguais é dificultada, gerando um copolímero alternado. O mesmo raciocínio pode ser feito para  $r_1$  e  $r_2$  com valores grandes, em que a preferência neste caso é da reação de um comonômero consigo mesmo, gerando copolímeros em bloco [9].

Em geral, copolímeros em bloco são sintetizados por polimerizações iônicas, por abertura de anel ou por coordenação, por causa da natureza viva da terminação da cadeia polimérica. Os copolímeros em bloco são preparados a partir de processos de polimerização aniônica, que requer monômeros e solventes altamente puros em atmosferas isentas de oxigênio e umidade [26].

### 1.6. Aplicações de copolímeros

A aplicação mais importante e popular de copolímeros em bloco é a sua utilização como elastômeros termoplásticos (TPE). Estes materiais são tão versáteis que podem ser utilizados para rolhas de garrafas de vinho, geléias velas, revestimento externo de cabos de fibra óptica, adesivos, modificadores do betume, ou em tecnologia de órgãos artificiais.

Os copolímeros têm encontrado aplicações comerciais como agentes de mistura para uso com homopolímeros diferentes para produzir materiais com características desejadas, como modificadores de superfície de cargas e fibras, a fim de melhorar a dispensabilidade da matriz, como beneficiadores de viscosidade dos óleos lubrificantes, como membranas para dessalinização, em aplicações biomédicas, etc. Copolímeros em bloco de óxido de etileno são amplamente utilizados em cosméticos, na indústria do papel, na indústria do petróleo e devido à biocompatibilidade do PEO, também tem aplicações biomédicas [27].

O principal interesse da utilização de copolímeros neste trabalho é a possibilidade de elaborar eletrólitos poliméricos a base de sais de lítio e polietileno-b-óxido de polietileno (20% / 80%) com aplicação em pilhas secas.

### 1.7. Pilhas

Nas últimas décadas houve um aumento considerável na produção de aparelhos eletroeletrônicos portáteis devido ao surgimento de pilhas cada vez menores, mais leves e de melhor desempenho [28-29].

As pilhas são fontes eletroquímicas, constituídas por dois eletrodos e um eletrólito, que estão agrupados com a finalidade de converter a energia química em energia elétrica, com que o eletrólito em estado líquido, sólido ou pastoso, desde que seja um condutor iônico [4,28-29]. Assim, quando os eletrodos são conectados a um aparelho elétrico, uma corrente flui pelo circuito, pois o material de um dos eletrodos oxida-se espontaneamente liberando elétrons (anodo ou eletrodo negativo), enquanto o material do outro eletrodo é reduzido usando esses elétrons (catodo ou eletrodo positivo) conforme é esquematizado na Fig. 14.

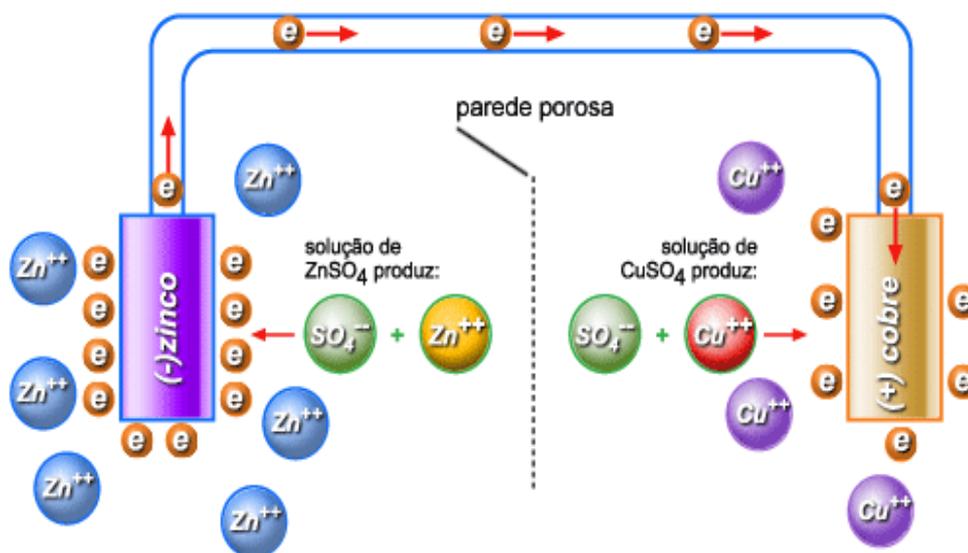


Figura 14. Pilha de Daniell

As pilhas primárias não são facilmente carregadas, o que as torna descartáveis. Muitas pilhas em que o eletrólito contém um material absorvente ou separador (não há eletrólito líquido) são denominadas "pilhas secas" outras são construídas de forma que os produtos do processo oxidação – redução permanecem separados durante a reação de descarga. Tais pilhas podem ser descarregadas e recarregadas muitas vezes sob condições favoráveis. Dessa forma, são chamadas "pilhas secundárias" [30].

O principal problema observado nas pilhas que contém eletrólitos líquidos são as reações paralelas, também chamadas de reações de prateleira que ocorrem durante o armazenamento antes do uso podendo provocar vazamentos.

Para minimizar a ocorrência de tais reações, a grande maioria dos fabricantes adiciona pequenas quantidades de sais de mercúrio solúveis ao eletrólito da pilha a fim de diminuir a taxa de corrosão do zinco metálico e, conseqüentemente, o

desprendimento de gás hidrogênio no interior da pilha. Dessa forma, a pressão interna das pilhas é reduzida, minimizando-se os vazamentos. Apesar disso, elas ainda contêm em suas composições mercúrio, chumbo e cádmio e representam sérios riscos ao meio ambiente [28,31].

No início dos anos 70 descobriu-se que compostos de intercalação poderiam ser utilizados como eletrodos em dispositivos secundários de lítio. Um composto de intercalação pode ser definido como um sólido capaz de incorporar reversivelmente átomos ou moléculas dentro da sua estrutura (cristalina ou não) sem sofrer grandes variações estruturais.

De forma geral, o desempenho de um dispositivo secundário de íon-Li é limitado principalmente pelo material catódico e eletrólito, tendo em vista as propriedades do lítio como eletrodo negativo

Muitos dos avanços significativos foram feitos estimulados pelo desenvolvimento simultâneo da tecnologia eletrônica, que exigia novas fontes de alimentação portáteis e melhoria dos programas ambientais.

### 2.7.1. Pilhas de lítio

O lítio, por ser o mais leve dos metais, é utilizado como anodo (pólo positivo) nas pilhas primárias e secundárias, devido sua alta tensão, boa condutividade, alta densidade de energia, longa vida útil e alta equivalência eletroquímica [28-29].

Devido à alta reatividade do lítio metálico com a água, essas pilhas empregam eletrólitos dissolvidos em solventes orgânicos ou solventes inorgânicos em recipientes selados.

A pilha de íon-lítio é assim denominada, porque usa, em vez de lítio metálico, apenas íons de lítio, presentes no eletrólito na forma de sais de lítio dissolvidos em solventes não aquosos. Durante o processo de descarga, os íons lítio migram desde o interior do material que compõe o anodo até dentro do material do catodo e os elétrons movem-se através do circuito externo, como ilustrado na Fig. 15.

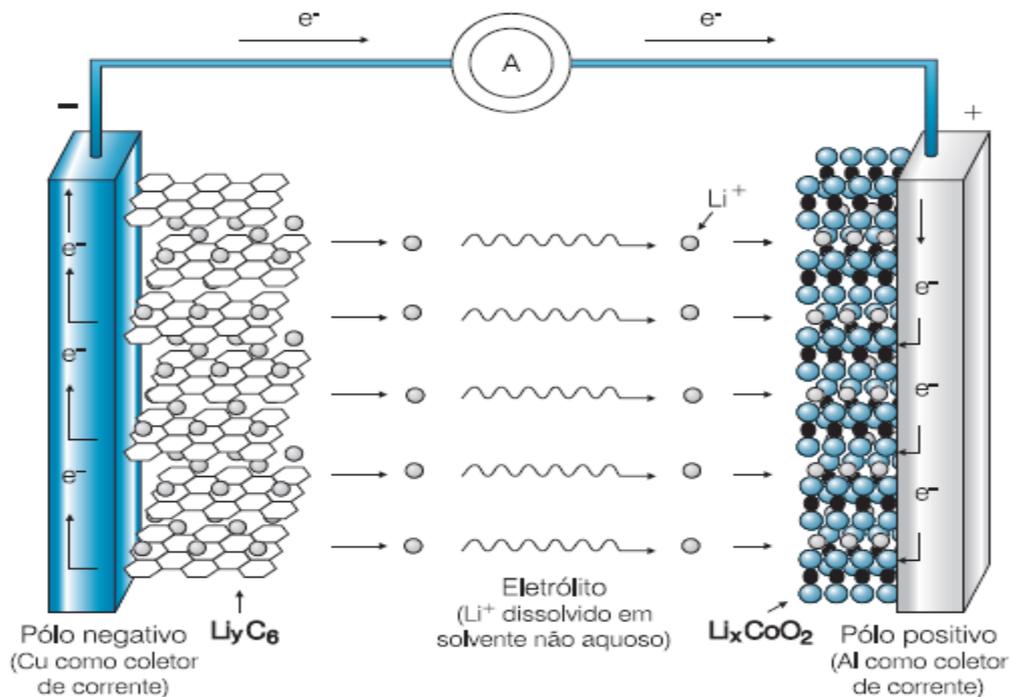


Figura 15. Esquema dos processos eletroquímicos que ocorrem nas pilhas de íon-lítio

Portanto, os materiais de eletrodos são formados geralmente por compostos de estrutura aberta (denominados compostos de intercalação), que permitem a entrada e saída de íons lítio. No anodo, o grafite é o material mais comumente usado porque, além de apresentar estrutura lamelar, é capaz de intercalar reversivelmente os íons lítio entre suas camadas de carbono sem alterar significativamente sua estrutura. O catodo contém, geralmente, um óxido de estrutura lamelar ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  etc.) ou espinel ( $\text{LiMnO}_2$ ), sendo o óxido de cobalto litiado o material mais frequentemente usado pelos fabricantes de pilhas de íons lítio.

As pilhas recarregáveis de lítio e íon-lítio (também conhecidas como *rocking-chair* - cadeira de balanço) baseiam-se em catodos compostos de um material de intercalação, normalmente óxidos de metais de transição [32-33].

Neste tipo de pilha podemos utilizar eletrólitos poliméricos como solventes para os sais, sendo denominado condutor iônico a fim de serem usados em dispositivos eletroquímicos, como baterias e capacitores. A condução iônica neste tipo de material é possível por causa da fase amorfa do polímero, e a interação íon-polímero que influencia fortemente a mobilidade iônica.

Neste trabalho observamos que o óxido de polietileno – PEO que apresenta uma ótima habilidade para dissolver o sal, funciona muito bem como um eletrólito para os sais de lítio permitindo a condução dos íons através da estrutura segmentada. Desta forma, o cátion  $\text{Li}^+$  interage com o oxigênio do  $[\sim\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}\sim]$  apresentando uma condutividade iônica na faixa de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  S/cm porque a movimentação dos segmentos das cadeias “empurram” o cátion de um oxigênio para outro promovendo uma corrente iônica.

Os compósitos estudados aqui visam sua aplicação como eletrólitos poliméricos em dispositivos eletroquímicos, mas o intuito do trabalho é testar suas propriedades de absorção de vapor de água já que o compósito utilizado constitui o complexante  $\text{Li}^+\dots\text{O}$  que pode modificar sua resposta elétrica se absorver água da atmosfera.

Os sais aqui empregados foram: nitrato de lítio, carbonato de lítio e cloreto de lítio para medir o efeito do ânion. O fato de empregar o lítio é porque esse cátion interage com o oxigênio do óxido de polietileno e forma eletrólitos poliméricos sólidos.

Para verificarmos se os resultados foram satisfatórios, realizamos as seguintes técnicas de caracterização: FTIR (transformadas), análise termogravimétrica, espectroscopia de impedância e DSC (calorimetria scanning diferencial) e comparamos os resultados utilizando os modelos de Arrhenius e Williams-Landel-Ferry a fim de comprovar o comportamento fickiano nos materiais sintetizados. Estas técnicas e modelos serão detalhados no capítulo seguinte.

## CAPÍTULO 2

### 2. MODELOS TEÓRICOS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 2.1. Modelo de Arrhenius

O modelo de Arrhenius representado pela eq. 4 é utilizado para analisar mudanças físicas e químicas de materiais que estão relacionadas com a temperatura [33], descrever a viscoelasticidade do material e obter a energia de ativação relacionada à temperatura de transição vítrea, entretanto, este modelo não é muito apropriado em fenômenos que apresentam temperaturas superiores à  $T_g + 100$  K ( $T_g$  – temperatura de transição vítrea) [34], mas adéqua-se bem quando utilizada para o cálculo do fator de deslocamento caso a diferença entre a temperatura a ser deslocada e a temperatura de referência ( $T - T_{ref}$ ) seja menor ou igual a 20°C.

$$K = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

k= constante de velocidade

$E_a$ = energia de ativação

R= constante dos gases

T= temperatura absoluta

A= fator pré-exponencial

O parâmetro A da equação de Arrhenius é conhecido como sendo o fator pré-exponencial ou fator de frequência obtido em  $1/T=0$  e apresenta dimensões semelhantes à da constante de velocidade. O parâmetro  $E_a$ , energia de ativação da reação é a energia cinética mínima que os reagentes devem ter para que se formem os produtos e pode ser calculado pela inclinação ( $-E_a/R$ ) da reta [35]

A equação de Arrhenius é uma equação empírica, que descreve a velocidade de uma reação, bem como a transformação dos materiais em função da temperatura

e da barreira de energia que se opõe à reação podendo também ser expressa sob as seguintes formas:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Eq. 6}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq. 7}$$

A partir desta última equação é possível obter o gráfico abaixo

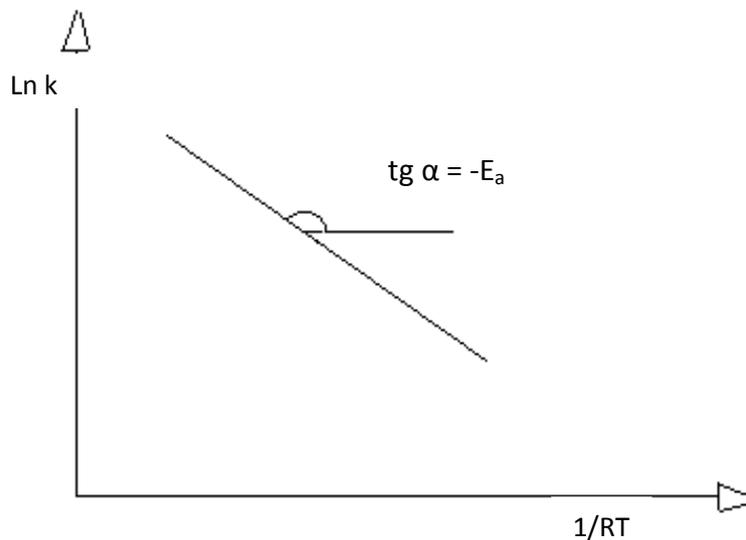


Figura 16. Representação da equação de Arrhenius

Por meio da determinação da declividade da reta pode-se determinar a energia de ativação do processo que é a altura da barreira de energia contrária à ocorrência da reação que precisa ser ultrapassada por meio de fornecimento de energia externa (geralmente na forma de calor) conforme é ilustrado na fig.17 [36].

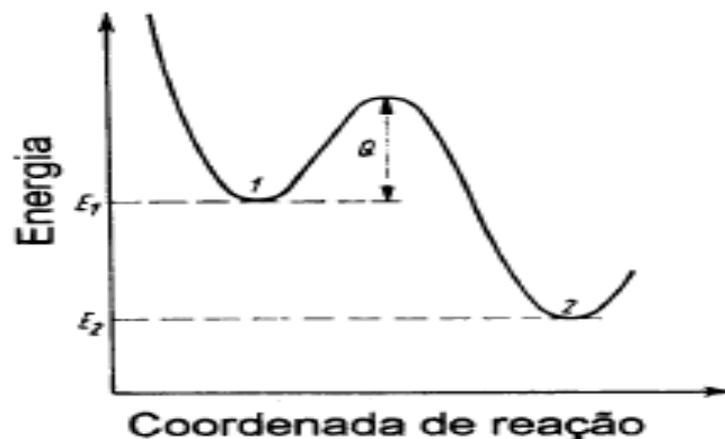


Figura 17. Representação de um processo termicamente ativado

## 2.2. Modelo de Williams – Landel – Ferry (WLF)

O estudo das propriedades viscoelásticas das amostras que apresentam características amorfas, mais propriamente sistemas poliméricos, só é possível mediante várias medidas de relaxação de tensão por um longo tempo e ainda assim, nem sempre obtêm-se todas as propriedades de relaxação. Daí surge a necessidade de se utilizar um método de extrapolação que permita analisar o processo de relaxação do material [37]. Esse método foi desenvolvido por Williams ao verificar que curvas de relaxação mecânicas ou elétricas de um polímero em diferentes temperaturas podem ser superpostas ao longo do eixo logarítmico do tempo indicando o princípio de equivalência tempo-temperatura.

A dependência das propriedades mecânicas ou elásticas dos polímeros amorfos com temperaturas acima da temperatura de transição vítrea foi elaborada por Williams, Landel e Ferry e é usada para determinar o fator de deslocamento ( $a_t$ ) de um polímero amorfo durante a transição vítrea [38].

O modelo Williams – Landel – Ferry (WLF) explica uma translação que relaciona o tempo com a temperatura mediante um fator que pode ser de aceleração ou de retardamento conforme expressa a eq. 6.

$$\log a_t = \frac{-C_1 \Delta T}{C_2 + \Delta T} \quad \text{Eq. 8}$$

A equação WLF se originou a partir do conceito de volume livre definido por Doolittle [39] e descreve o efeito da temperatura sobre as propriedades viscoelásticas de materiais líquidos e poliméricos em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. Outro aspecto importante que se percebe no modelo WLF é o fato de que se a temperatura de referência ( $T_0$ ) for a mesma para vários polímeros, as curvas se interceptam em  $T=T_0$  embora possuam inclinações diferentes. Entretanto, se cada sistema possui  $T_0$  e  $a_t$  específico em função de  $\Delta T$ , haverá uma função que descreverá o comportamento de vários polímeros [37]

Através de cálculos obtidos a partir da dessa equação é possível provar que o valor da temperatura de referência pode ter qualquer valor escolhido aleatoriamente além de não apresentar nenhum significado físico. De acordo com a equação WLF, quando a temperatura atinge valores superiores ao valor da temperatura de referência ocorre a formação de curvas de fluência que se transladam pelo eixo do tempo tendendo a formar uma única curva denominada curva mestra da temperatura resultante do desenvolvimento de métodos analíticos, conhecidos como “Princípios de Superposição”, capazes de mostrar claramente a dependência do módulo em função do tempo ou da temperatura, sem a necessidade de se realizar ensaios em longos períodos [40]

O gráfico do modelo WLF é obtido a partir do  $\log_{at}$  versus  $(T - T_g) / (T - T_\infty)$  apresentando uma reta que passa pela origem dependendo do valor de  $T_\infty$  (temperatura fixa).

### 2.3. Teoria da difusão Fickiana

A difusão é o fenômeno que envolve o deslocamento espontâneo de matéria através do movimento das moléculas individuais (ou de átomos) partindo de um potencial químico mais alto para outra região de potencial químico mais baixo (vide fig. 18) ocasionado por meio de aquecimento, ou impulso de acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica, que estuda a entropia (ou desordem) das partículas. [41]

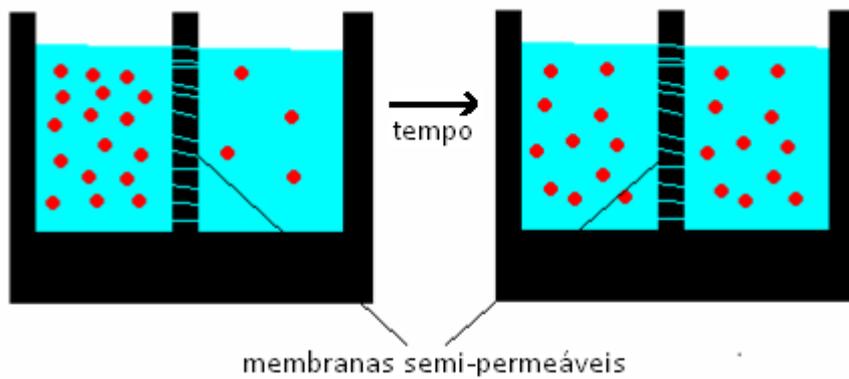


Figura 18. Difusão de partículas

Em 1855, Adolf Fick, em 1855, quantificou o processo de difusão adotando a equação matemática que descreve o fenômeno de transferência de calor proposta por Fourier e elaborou matematicamente a difusão na forma de duas leis as quais foram denominadas de *leis de Fick* [42].

Partindo da eq. 9 que quantifica o fluxo de matéria que se difunde através de uma unidade de área na unidade de tempo usada em sistemas unidimensionais,

$$J = v \cdot c \quad \text{Eq. 9}$$

Onde  $J$  é o fluxo de matéria,  $v$  a velocidade média e  $c$  a concentração, combinada com a eq.10 que relaciona a velocidade de difusão com o potencial químico,

$$v = -M_m \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad \text{Eq. 10}$$

Sendo  $M_m$  a mobilidade molecular e  $\mu$  o potencial químico, resulta na eq. 11, que é conhecida como a *primeira lei de Fick*.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde  $D$  é o coeficiente de difusão e  $C$  a concentração do material difundido. O sinal negativo surge porque a difusão ocorre na direção oposta à do aumento da concentração.

A difusão pode ser modelada qualitativamente usando equações dependentes do tempo com aplicação em sistemas não estacionários, é também conhecida como *segunda lei de Fick* obtida a partir da equação geral da conservação que estabelece uma igualdade entre a razão da mudança de quantidade de material em determinada região e o fluxo total [43]

Assim, o perfil de concentração não é constante e varia com o tempo, conforme a eq. 12.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 12}$$

Considerando o coeficiente de difusão  $D$  independente da composição.

A difusão em polímeros pode envolver apenas macromoléculas causando transformações estruturais que ocorrem durante a cristalização, o recozimento e a trefilação de fibras ou uma pequena molécula do polímero. Esta difusão conhecida como *difusão penetrante* ocorre quando um polímero é permeado por um penetrante gasoso. Neste caso, a estrutura do polímero praticamente não é afetada e as moléculas do gás se difundem de acordo com as leis de Fick e com um valor constante de coeficiente de difusão [36].

Em muitos polímeros a difusão não se comporta de acordo com a lei de Fick ou por expressões dependentes da concentração. Isto pode ser observado principalmente quando a substância difundida causa um aumento de volume no polímero, como é o caso dos plastômeros (“glassy polymers”), que apresentam comportamento não-Fickiano ou anômalo [44].

A difusão pode ser classificada como *fickiana tipo I*, quando a taxa de difusão do líquido é muito menor do que a relaxação das cadeias poliméricas; *fickiana tipo II* onde a taxa de difusão do líquido é muito maior do que a relaxação das cadeias poliméricas e a *difusão não fickiana* quando as taxas de difusão e relaxação são comparáveis. O tipo de difusão é determinado fazendo o cálculo da quantidade de água absorvida obtida pelo produto da constante  $K$  e do tempo ( $t^n$ ). Se o valor de  $n$  for  $\frac{1}{2}$  descreverá a difusão tipo I, se  $n$  for 1, a difusão será do tipo II e se  $n$  for

qualquer valor menor que um e maior que um meio, descreverá uma difusão não fickiana.

Nesta pesquisa, não é interessante obter um material que apresente tais características, pois, como o nosso objetivo é elaborar um produto que possa ser utilizado em pilhas secas, esse tipo de comportamento acarretaria em um inchamento das pilhas tornando-as inviáveis. Dessa forma, analisamos o material sintetizado realizando cálculos conforme os modelos acima citados a fim de certificar que ele apresentasse comportamento fickiano.

#### 2.4. Calorimetria diferencial de varredura - DSC

A calorimetria diferencial de varredura - DSC é a principal técnica utilizada na investigação termo-analítica de materiais. Ela mede a diferença de energia entre a amostra e um material de referência (material inerte) quando estes são submetidos à mesma temperatura por um controlador térmico. Quando isso acontece, é preciso fazer uma correção de temperatura da amostra durante o período em que está submetida ao aquecimento. Por este motivo, essa correção é denominada de compensação térmica. Ela é feita aumentando-se a energia de micro resistências que estão diretamente ligadas à amostra e à referência

As curvas obtidas por meio dessa técnica apresentam um aspecto interessante relacionado com os desvios da linha de base resultante da diferença entre as propriedades térmicas da amostra e da substância usada como referência. Em certos casos, a alta temperatura altera as características da amostra, por este fato a curva não retorna à linha de base que apresentava inicialmente, como ilustra a fig.19 .

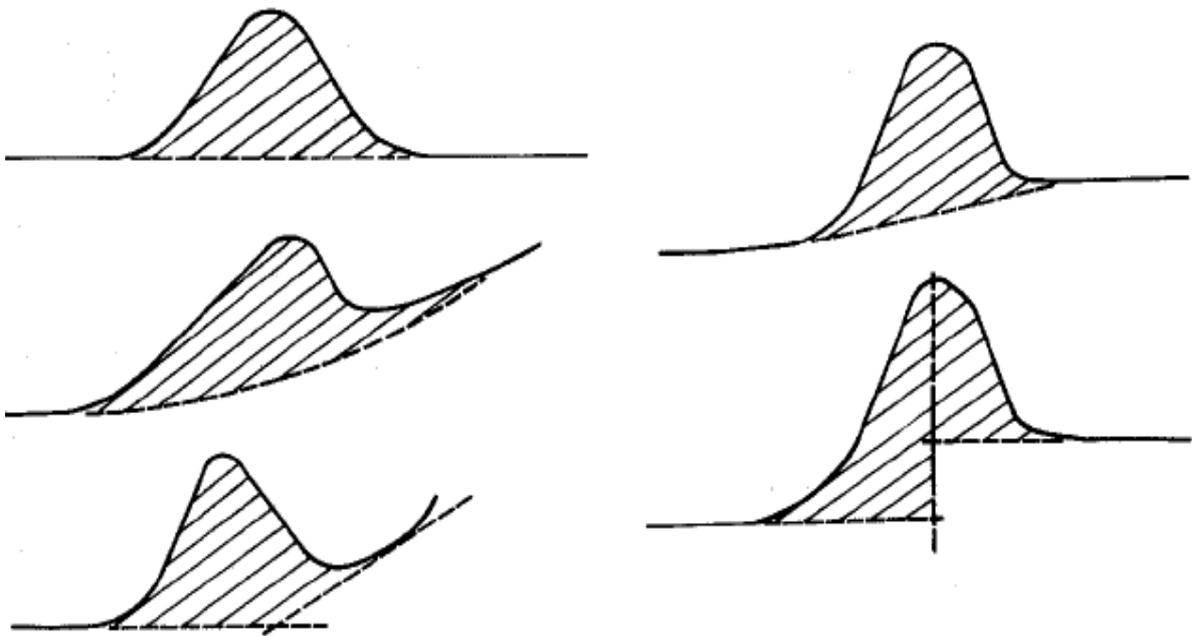


Figura 19. Procedimentos simplificado de extrapolação da linha de base de curvas de DSC.

Ao surgir uma grande diferença da linha de base seja ela na inclinação ou na posição original significa que houve uma transformação de segunda ordem, ou seja, transição vítrea. A dimensão do sinal medido é consequente da capacidade calorífica dos materiais analisados Essa mudança acontece, por exemplo, entre os polímeros.

A transição vítrea envolve variações capazes de detectar que os valores da capacidade calorífica ou da entalpia são pequenos e, por isto, em muitos casos, é muito improvável determiná-las. Este comportamento difere-se daqueles que apresentam uma transição de fase de primeira ordem.

A figura 20 mostra uma curva típica para um material cristalino que indica uma transição de primeira ordem com temperatura de fusão igual a 156,6 °C. A figura 21 ilustra uma amostra de polietileno de alta densidade que possui característica semicristalina e uma morfologia bastante complexa formada por pelo menos duas fases: uma região cristalina de primeira ordem que apresenta uma transição de fase sólido-líquido que pode ser observada através do pico endotérmico e uma região amorfa. A região cristalina, que é de, sendo possível ser visualizada pelo pico endotérmico na temperatura de fusão de 136 °C e a região amorfa, que fornece uma transição entre as fases sólido-vítrea e líquido [ 39]

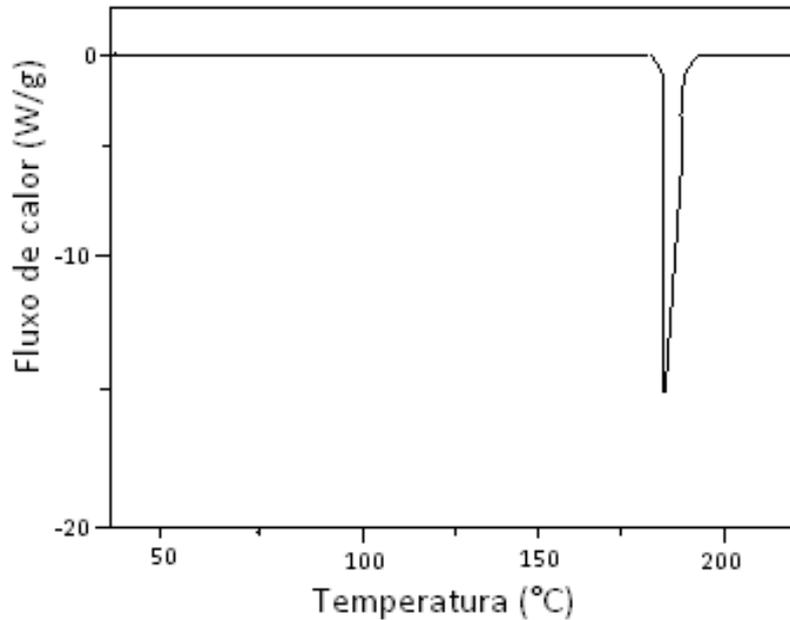


Figura 20. DSC de material cristalino

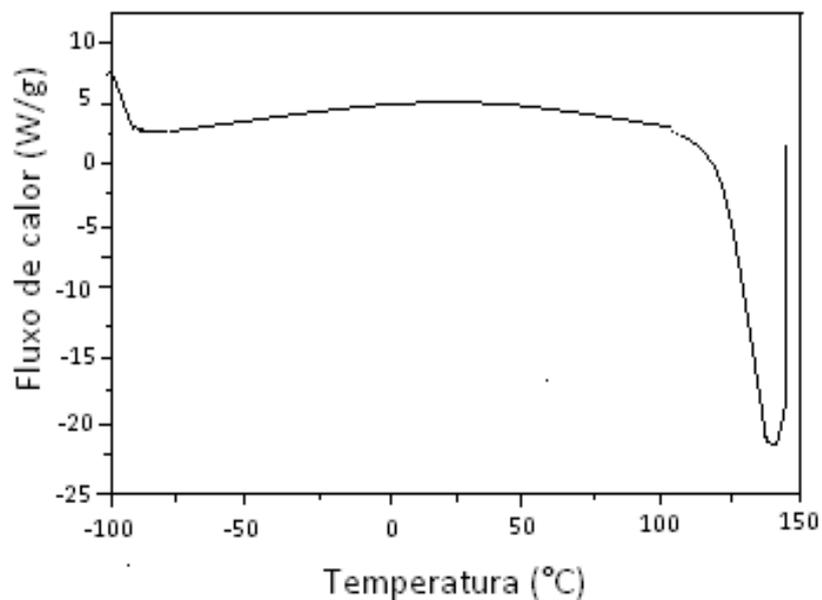


Figura 21. DSC de material amorfo

Existem dois tipos de equipamentos que realizam a Calorimetria Diferencial de Varredura, o DSC de compensação de energia no qual a amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais e o de fluxo de calor que mantém constante o calor fornecido. Este, por sua vez tem um sistema de controle que aumenta a energia fornecida à amostra se o processo for endotérmico e à substância de referência se o processo for exotérmico, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura [45].

## 2.5. Análise gravimétrica

A análise gravimétrica ou gravimetria é uma técnica analítica quantitativa relacionada com a separação e pesagem de determinado composto retirado de uma quantidade conhecida da amostra ou substância analisada a fim de obtê-lo na forma mais pura possível.

A gravimetria abrange processos que envolvem a transformação do elemento ou radical que se deseja determinar a partir de um composto puro e estável com estequiometria definida e cuja massa é utilizada para determinar a quantidade do analito original [46].

A massa do elemento ou radical é calculada pela fórmula química do composto, bem como das massas atômicas dos elementos que constituem o composto pesado.

Essa técnica fundamenta-se na medida direta ou indireta da massa de um ou mais constituintes de uma amostra, ou seja, na conversão de certa espécie química isolada do meio em que esta se encontra e, por meio de cálculos estequiométricos, definida sua quantidade real existente na amostra inicial. A determinação direta pode ser feita quando envolve sólidos suspensos em água realizando filtração, secagem, pesagem e por fim, calculando a diferença das massas (da amostra e do analito). A determinação indireta é feita pesando a amostra antes e após o aquecimento [47].

A separação do constituinte pode ser efetuada por meio de precipitação química onde o constituinte é isolado ao se adicionar um reagente que estimula a formação de uma substância pouco solúvel seguida de filtração, lavagem, aquecimento e pesagem do material [48].

### 2.5.1. Termogravimetria

Análise termogravimétrica ou termogravimetria (TGA) é o método que analisa a mudança da massa de uma substância em função da temperatura de forma controlada utilizada principalmente no estudo de polímeros.

As curvas da TGA e de sua derivada (DTG) estão ilustradas na fig. 22.

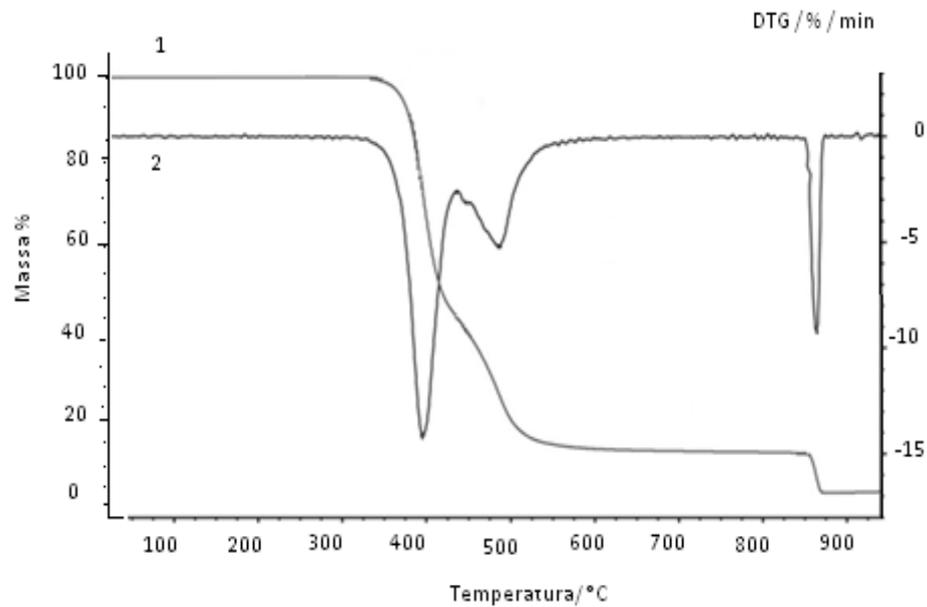


Figura 22. Gráfico de TGA (1) e sua derivada, DTG (2)

O equipamento utilizado na TGA é constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás de acordo com a fig. 23 [45].

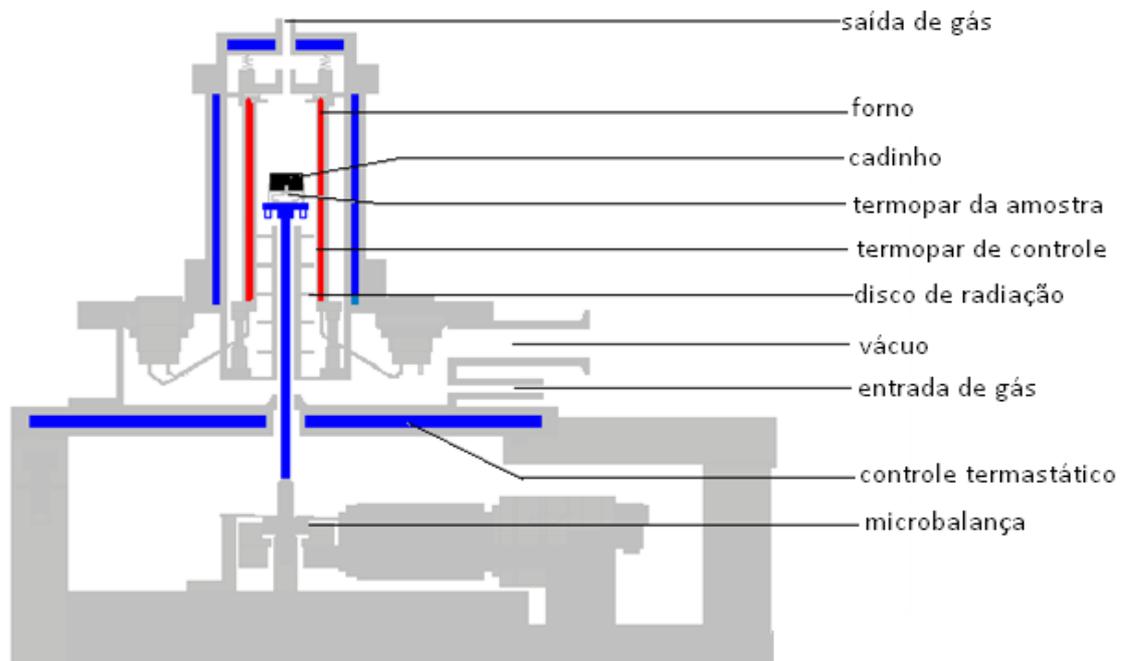


Figura 23. Equipamento de termogravimetria

## 2.6. Espectroscopia de impedância

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica mede a impedância do sistema, ou seja, a resistência do fluxo de elétrons ou de íons de acordo com a

eq.13, conseqüentemente, analisa a condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos. A partir das componentes reais e imaginárias da impedância do sistema é possível conseguir outros parâmetros físicos a elas associadas, como por exemplo, circuitos elétricos através de um ajuste das curvas [49]

Esta técnica fundamenta-se na perturbação de tensão na amostra que encontra em uma célula eletroquímica onde se aplica uma corrente alternada. Os resultados obtidos fornecem informações sobre o percurso dos íons, assim como, o fenômeno de polarização (relaxação dos íons) no interior da célula [50]

$$E = I \cdot Z \quad \text{Eq. 13}$$

Sendo  $E$  a tensão alternada,  $I$  a corrente alternada e  $Z$  a impedância.

A espectroscopia de impedância elétrica de modo semelhante é utilizada para caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e dielétricos) e dispositivos eletrônicos.

Ao migrarmos de um circuito de corrente contínua (DC) para um circuito de corrente alternada (CA) o conhecimento de "resistência" como um parâmetro que habitualmente se atribui a resistores, necessita ser distendido, pois, capacitores e indutores também oferecem oposição à passagem de uma corrente alternada. As resistências que esses elementos opõem a corrente alternada são designadas resistências reativas ou reatâncias. Do ponto de vista da energia dissipada, a diferença entre resistência e reatância é que na resistência a energia é dissipada unicamente na forma de calor enquanto que na reatância a energia é armazenada periodicamente em campos elétricos ou magnéticos sem que haja perdas por calor. Para calculá-la, é preciso examinar a tensão em cada um dos componentes em série representados na Fig. 24 e supor que a corrente que flui através deles é do tipo  $i = I \cos \omega t$ , onde  $i$  é o valor da corrente em um instante  $t$  qualquer [51].

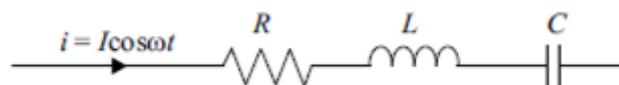


Figura 24 - Corrente  $i$  fluindo através de  $R$ ,  $L$  e  $C$  em série.

As tensões instantâneas  $v_R$ ,  $v_L$  e  $v_C$  em  $R$ ,  $L$  e  $C$  são apresentadas respectivamente por:

$$v_R = Ri = RI \cos \omega t \quad \text{Eq. 14}$$

$$v_L = L \frac{di}{dt} = -\omega LI \sin \omega t = \omega LI \cos(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad \text{Eq. 15}$$

$$v_C = \frac{q}{C} = \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \sin \omega t = \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \cos(\omega t - \frac{\pi}{2}) \quad \text{Eq. 16}$$

Onde, na expressão 14, usamos a relação  $q = \int i dt$ . Usando  $V_R$ ,  $V_L$  e  $V_C$  para representá-las, resultam  $V_R = RI$ ,  $V_L = (\omega L) I$  e  $V_C = (1/\omega C) I$ . Isto nos mostra que, para  $\omega$  constante, existe uma relação de proporcionalidade entre tensão e corrente máximas em cada elemento. Fazendo  $\omega L = X_L$  e  $1/\omega C = X_C$ , as duas últimas relações podem ser reescritas como  $V_L = X_L I$  e  $V_C = X_C I$ , que são expressões equivalentes à lei de Ohm. Tanto  $X_L$  como  $X_C$  são dadas em ohms e proporcionam, numa certa frequência, a resistência à corrente alternada oferecida pela indutância e pelo capacitor, respectivamente. A grandeza  $X_L$  é denominada reatância indutiva e  $X_C$  reatância capacitiva. Existe também uma relação de proporcionalidade entre tensão total máxima atuando nos três elementos em série e a corrente máxima que os atravessa, mediante o cálculo da tensão instantânea total  $v$  que é dada pela soma algébrica das equações 14, 15, 16  $v_R + v_L + v_C$ . resultando em:

$$v_R = RI \cos \omega t + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L\right) I \sin \omega t \quad \text{Eq. 17}$$

Sabendo que uma relação trigonométrica do tipo  $a \cos x + b \sin x$  pode ser anunciada na forma  $A \cos(x + \phi)$ , com  $A = \sqrt{a^2 + b^2}$  e  $\text{tg} \phi = -b/a$ , podemos reescrever a Eq. 17 como:

$$v = V \cos(\omega t + \phi) \quad \text{Eq. 18}$$

Onde

$$V = I \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} = I \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad \text{Eq. 19}$$

e

$$\phi = \arctan \frac{\omega L - 1/\omega C}{R} = \arctan \frac{X_L - X_C}{R} \quad \text{Eq. 20}$$

O radical na Eq. 19, normalmente representado pela letra  $Z$ , é definido como a impedância dos três elementos em série na Fig. 24. Usando  $Z$ , essa equação pode ser escrita como:

$$V = ZI \quad \text{Eq. 21}$$

Esta é uma expressão formalmente idêntica à Lei de Ohm, com a impedância  $Z$  desempenhando a mesma função da resistência equivalente num circuito DC. Já expressão:

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad \text{Eq. 22}$$

fornece a impedância somente para elementos em série, no entanto, usando a Eq. 21, podemos definir a impedância de um circuito mais complexo como a razão entre tensão total e corrente máximas.

Os gráficos obtidos por meio desta técnica apresentam a parte real e imaginária da impedância em função da frequência que compõe o espectro de impedância do material e dos eletrodos.

Os parâmetros provenientes de um espectro de frequência podem ser considerados como pertinentes ao material, neste caso, a condutividade, a constante dielétrica, a mobilidade de cargas, a concentração de equilíbrio de cargas e a taxa de geração/recombinação de cargas ou aqueles pertinentes a uma interface entre o material e o eletrodo, desta vez estão relacionados à capacitância da região interfacial, o coeficiente de difusão e a acumulação de carga [51].

## 2.7. Espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier – FTIR

Espectroscopia de infravermelho é o método utilizado para análises de materiais pelos a radiação infravermelha atravessa sendo que, parte da radiação é absorvida pela amostra e outra parte é transmitida. O espectro resultante representa a transmissão e absorção molecular que corresponde a freqüências de vibrações das ligações dos átomos do material. Portanto cada material diferente tem uma única combinação de átomos, assim dois compostos distintos não podem produzir o mesmo espectro de infravermelho. Entretanto, pode resultar em uma identificação positiva de várias espécies de material [52].

Os instrumentos originais de infravermelho eram do tipo dispersivo pois separavam freqüências individuais de energia emitida pela fonte de infravermelho através de um prisma do mesmo modo como acontece na separação da luz visível em suas cores (freqüências). Logo após o detector media a quantidade de energia em cada freqüência que passou através da amostra resultando em um espectro que é uma parcela de intensidade versus freqüência (fig.25).

Este método é mais indicado se comparado aos demais métodos pois é uma técnica não destrutiva que fornece uma medição precisa sem wque haja calibração externa. Além disso, ela pode aumentar a velocidade, através de uma varredura durante segundo. Também aumenta a sensibilidade, produzindo um maior rendimento óptico e principalmente por ser mecanicamente simples, com apenas uma parte móvel [53]

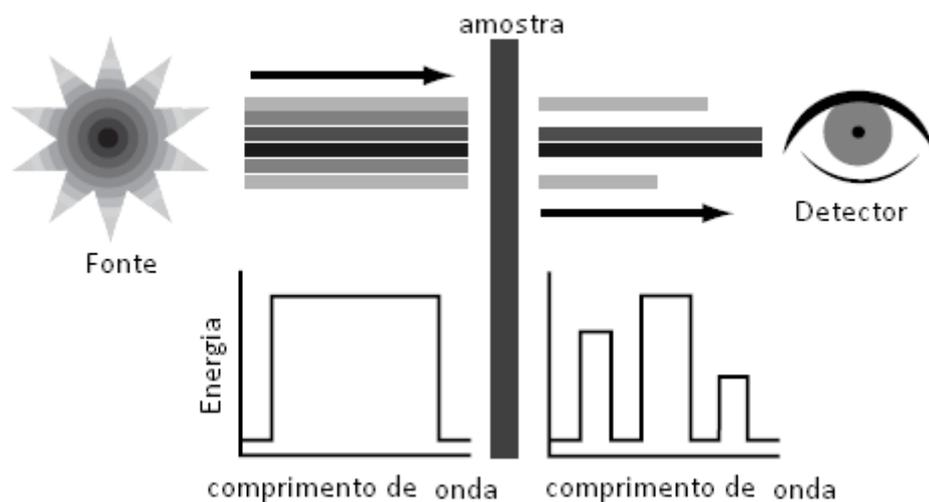


Figura 25. Representação do funcionamento do espectrômetro

O espectrômetro infravermelho de Fourier Transform (FT-IR) foi desenvolvido a fim de superar as limitações encontrados nos instrumentos dispersivos. A principal dificuldade foi devido ao processo lento de digitalização. Dessa forma era necessário um novo método para medir todas as freqüências do infravermelho simultaneamente, em vez de individualmente [53].

A solução foi desenvolvida utilizando um aparelho muito simples chamado de interferômetro óptico que produz um único tipo de sinal e que tem todas as freqüências infravermelhas "codificado". O sinal pode ser medido na ordem de um segundo. Com isso o elemento tempo por amostra é reduzida a uma questão de poucos segundos. Para decodificar as frequências individuais utiliza-se a técnica de transformada de Fourier cuja execução é feita pelo computador que então apresenta ao usuário a informação desejada para a análise espectral.

O espectrômetro de infravermelho apresenta uma fonte que é a energia infravermelha emitida por um corpo negro brilhante que passa através de uma abertura para controlar a quantidade de energia que chega à amostra, o interferômetro responsável pela codificação espectral, a amostra, o detector que mede o sinal interferograma especial e finalmente o computador que fornece o espectro a partir dos cálculos pelas transformadas de Fourier [54].

## CAPÍTULO 3

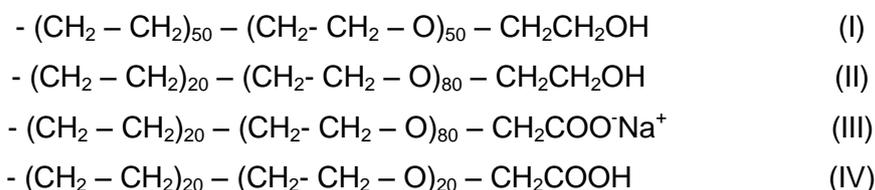
### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho, nosso intuito é produzir um compósito a base de copolímeros em blocos de polietileno e óxido de polietileno quimicamente modificados combinados com sais de lítio que tenha a capacidade de conduzir corrente elétrica para que funcione como um eletrólito polimérico cuja aplicação seja a substituição de eletrólitos líquidos no processo de fabricação de pilhas secas.

Os materiais e equipamentos utilizados bem como os métodos realizados durante a pesquisa estão descritos no decorrer deste capítulo.

#### 3.1. Materiais

Para a realização dos experimentos, utilizamos os reagentes necessários para a síntese de compósitos poliméricos que foram: blocos de óxido de polietileno e polietileno (50%/50%) (PE-b-PEO 50%), (PE-b-PEO 80%), ambos produzidos pela Aldrich (EUA), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), fabricado pela Dinâmica (Brasil) e o nitrato de lítio com 99% de pureza, produzido pelo Vetec (Brasil). Todas as substâncias foram utilizadas sem a necessidade de purificá-las. As características específicas do copolímero PE-b-PEO 50% foram: balanço lipofílico hidrofóbico (HLB = 10) e concentração micelar crítica (CMC = 28.8 mg/L) a 25°C. As estruturas dos copolímeros PE-b-PEO 50% e PE-b-PEO 80% estão representadas pelos copolímero I e copolímero II respectivamente no esquema 2.



Esquema 2. Estruturas Químicas do PE-b-PEO 50% (I), PE-b-PEO 80%(II), PE-b-PEO 80% modificado com sal de sódio (III) e PE-b-PEO 80%) modificado

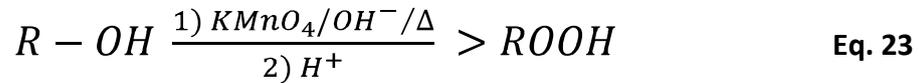
### 3.2. Equipamentos

Para a preparação das amostras formadas a partir do PE-b-PEO 50% e PE-b-PEO 80% com permanagato de potássio, carbonato de cálcio e nitrato de lítio fizemos uso do agitador em temperatura ambiente para homogeneizar a mistura dos copolímeros com água até obter uma emulsão esbranquiçada. Também utilizamos o agitador durante a oxidação do óxido de polietileno a fim de impedir a formação de precipitado e garantir que todas as substâncias sejam totalmente misturadas. A purificação da emulsão após a adição do  $\text{KMnO}_4$  foi realizada com o auxílio da centrífuga. O microscópio óptico foi usado para verificar a pureza da emulsão, ou seja, se não havia partículas do  $\text{MnO}_2$  sob a forma de precipitado decorrente da oxidação. O espectrômetro de infravermelho de transformada de Forrier – FTIR, modelo Prestige FTIR 21 Schimadzu de 450 para  $4500\text{ cm}^{-1}$  com uma resolução de  $1\text{ cm}^{-1}$  do Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro foi usado na caracterização dos materiais [55-57]. Também foram utilizadas algumas técnicas complementares como a espectrometria de massa (Thermostar 200, Balzers Co.) sincronizado com um analisador termogravímetro TGA DTA / (SDT 2960-TA Instruments), com termobalança de sensibilidade de  $0,1\mu\text{g}$  para analisar se houve formação de gases pirolíticos, ou seja, gases que sofreram decomposição química por aquecimento, o calorímetro de varredura diferencial modelo DSC-2910 (TA Instrument) para verificar a absorção de vapor de água e por fim o espectrômetro de impedância modelo SI 1260 (Solartron Instruments, UK) para medir a impedância elétrica das amostras.

### 3.3. Métodos

A parte experimental foi realizada em duas etapas. Na primeira, ocorreu a oxidação do copolímero 80% (Polietileno-b-óxido de polietileno com PEO 80%). Como pode-se observar na Fig. 34, a estrutura do PE-b-PEO apresenta um grupo funcional OH no bloco PEO que caracteriza um álcool. Sabe-se que álcoois geralmente não formam eletrólitos, conseqüentemente, são isolantes elétricos [58,59]. Dessa forma, a reação de oxidação foi feita a fim de que o grupo funcional (hidroxila), seja transformado em carboxila, que representa o grupo funcional dos

ácidos carboxílicos (como mostra a Eq. 31) e que forma eletrólitos, com a finalidade de melhorar a sua compatibilidade e seu desempenho.



Na segunda etapa ocorreu a diálise, que consiste na separação de resíduos através da qual moléculas menores atravessam uma membrana semipermeável enquanto as moléculas maiores ou partículas coloidais são retidas pela mesma membrana, com a finalidade de purificar o compósito obtido [60].

O PE-b-PEO 80% foi oxidado usando solução de  $KMnO_4$  e  $K_2Cr_2O_7$  em meio ácido [61]. Inicialmente, colocou-se em um béquer 4,8g do copolímero juntamente com 200 mL de água o qual foi levado ao agitador por aproximadamente 1h a fim de formar uma emulsão. Em seguida, adicionou-se gota a gota o permanganato de potássio em solução aquosa alcalina (2,8g de  $KMnO_4$  em 36 mL de água) sob agitação, a fim de produzir a PE-b-80% PEO que apresentasse o grupo funcional carboxila. Este, foi obtido com a adição de uma solução aquosa de carbonato de sódio (0,3g de  $Na_2CO_3$  em 3 mL de água) e pela acidificação com ácido clorídrico o qual possuía  $pH = 2$ . A reação de oxidação deste tipo de material é heterogênea, devido ao fato de que copolímeros em bloco anfífilicos formam uma dispersão coloidal.

Posteriormente, realizou-se repetidas centrifugações as quais foram cuidadosamente controladas e filtrações que permitiram separar partículas de dióxido de manganês produzidas durante a reação de redução de permanganato.

A segunda etapa do procedimento se deu na purificação para eliminar os íons residuais e na secagem do sal e do copolímero acidificado que foram realizadas por diálise. Esta por sua vez, foi realizada de forma improvisada utilizando celofone onde a solução foi colocada e mergulhada em banho-maria durante vários dias a fim de que todo resíduo salino fosse eliminado da amostra. A verificação da retirada total de resíduos foi observada a partir da medida de condutividade da água existente no banho-maria que era trocada diariamente.

Os compósitos foram preparados por dispersão de copolímero e nitrato de lítio em um volume de água de forma a garantir uma mistura efetiva e posteriormente homogeneizada durante prolongada agitação sob vácuo. A secagem

completa foi feita na estufa a aproximadamente 80° C a fim de obter uma massa constante. Uma vez secos, os compósitos foram pesados em uma balança (contendo no seu interior um béquer com água) a fim de observar se haveria absorção do vapor da água que seria detectado através da variação de massa no intervalo de 1 a 25 minutos na temperatura ambiente.

A cinética de absorção de vapor de água (medida pela taxa de aumento de peso) foi realizada por gravimetria a 25° C pesando a amostra em uma balança de precisão na qual era colocado um recipiente com água a fim de que o interior da balança fosse saturado com vapor d'água para que analisássemos qual das amostras absorveria mais vapor de água. As amostras (mantidas sob vácuo) foram em seguida expostas ao ambiente aberto, a 25° C com 60% de umidade para essas medidas.

Para a medição de espectros de FTIR, cerca de 2mg de amostras foram moídas juntamente com KBr. Os dados foram registrados no espectrômetro de infravermelho.

A análise dos gases pirolíticos (TGA/MS) foi realizada usando um espectrômetro de massa. Cerca de 9 mg de amostras em recipientes de amostra de platina foram aquecidos a 10 °C.min<sup>-1</sup> sob atmosfera de hélio dinâmico (100m.L.min<sup>-1</sup>) a temperatura ambiente.

Os dados calorimétricos dos polímeros foram medidos em um calorímetro calibrado com índio a partir de amostras pesando entre 8 e 10 mg que foram encapsuladas em painéis de alumínio herméticas e aquecidas de 100 a 90° C na taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

As medidas de impedância foram realizadas utilizando um espectrômetro de impedância, operando na faixa de (1-10<sup>7</sup>) Hz. Uma excitação de 100mV, sem polarização externa, foi aplicado a cada amostra [62-67]. Dez pontos por década, foram obtidos em escala logarítmica, e os correspondentes valores das partes real e imaginária da impedância ( $Z'$  e  $Z''$ , respectivamente) foram processados por meio do software Smart (Solartron Instruments, UK). Todas as medições foram realizadas em eletrodos de cobre dispostos com placas paralelas e compósitos depositado entre elas.

### 3.4. Resultados

Neste tópico apresentamos os resultados obtidos.

#### 3.4.1. Caracterização do PE-b-PEO 80% modificado a ácido carboxílico (PE-b-PEO 80%)CH<sub>2</sub>COOH e sal (PE-b-PEO 80%) CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>

A estrutura química do polímero original e suas modificações são esquematicamente mostrada no Esquema 2.

Espectros de FTIR (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier) dos materiais resultantes são mostrados na Fig. 35. Os sinais que caracterizam o espectro do polímero PE-b- PEO 80% (copolímero II, esquema 1.), são  $\nu_{(COC)}$  ( $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{(CH)}$  ( $\sim 1.340\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu_{(OH)}$  ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ).

Para o sal (PE-b-PEO 80%)CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, as principais diferenças encontradas no que diz respeito ao copolímero original são os sinais de  $\nu_{s(OCO)} = 1640\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_{as(OCO)} = 1400\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído ao sal do ácido carboxílico, confirmando a transformação química do material [68]. O aumento da intensidade do sinal  $\nu_{(OH)} = 3500\text{ cm}^{-1}$  pode ser explicado pela alta higroscopicidade do sais carboxílicos [69].

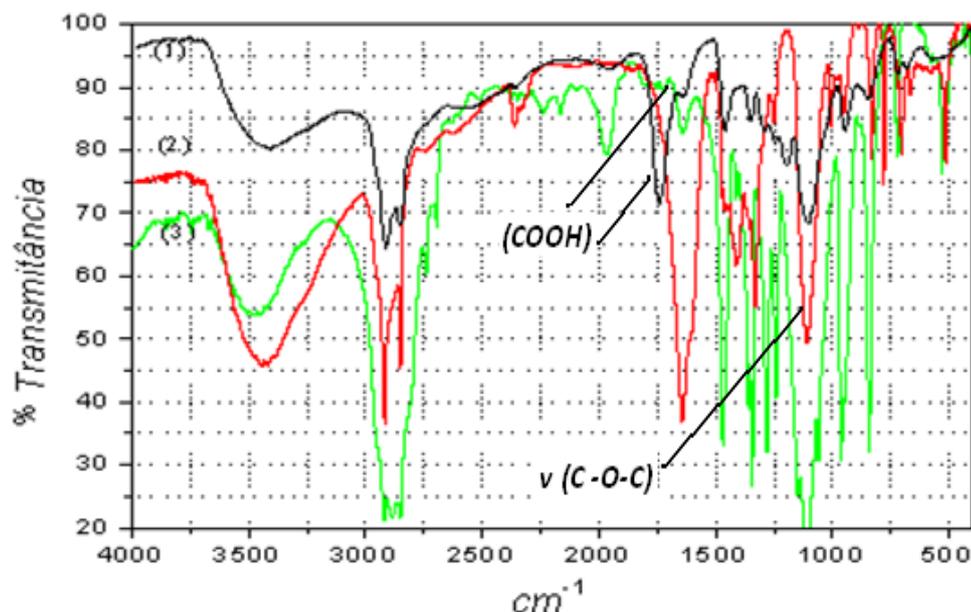


Figura 26. FTIR de copolímeros (PE-b-80%PEO)CH<sub>2</sub>COOH (1), PE-b-80%PEO (2) e (PE-b-80%PEO)CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> (3).

A absorção de vapor de água deste material é analisada a seguir. Outros sinais que aparecem na Fig. 26 são idênticos aos do PE-b-80% PEO com cadeias de copolímero PEO. O espectro de FTIR do copolímero de ácido carboxílico (PE-b-80% PEO)CH<sub>2</sub>COOH (copolímero IV no Esquema 1), também mostrou a presença de um sinal intenso em 1740 cm<sup>-1</sup>, típico do grupo carboxílico e uma intensa diminuição no o sinal que caracteriza o sal. Outros picos são os mesmos que os do polímero PE PEO-b-80%.

O espectro de massa TGA-MS do copolímero modificado a ácido carboxílico (PE PEO-% b-80)CH<sub>2</sub>COOH apresenta fragmentações em m/z (massa / carga) = 18 (100%), 44 (55%), 58 (11%) e 74 (6%), que podem ser atribuídos a fragmentos típicos de um ácido carboxílico [70,70] por perda de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> e pela quebra da ligação carbono-oxigênio no final da cadeia, dando os fragmentos (m/z = 58) e (m/z = 74) correspondente ao grupo ácido e etanoico: CH<sub>2</sub>-COO e O-CH<sub>2</sub>-COO, respectivamente. O percentual da razão massa/carga é relativa à intensidade do aumento do sinal, neste caso pela relação m/z = 18. Embora o espectro de massa fosse registrado em condições ambientais no início da perda de peso (TGA) em 294° C, onde fragmentações carboxílicas resultantes da ligação carbono-oxigênio são favorecidas em detrimento dos outros sinais e não puderam ser totalmente atribuídos de forma inequívoca, devido à presença de poli-éter bloco, que podem produzir fragmentos de similar relação massa/carga.

#### 3.4.2. Experimentos de absorção de vapor de água

A exposição de copolímeros de PEO puro, PE-b-50% PEO e PE-b-80% PEO (seco sob vácuo de peso constante) ao vapor de água a 25° C em atmosfera saturada é realizado por um percentual insignificante de absorção de vapor de água. No entanto, para o PEO PE-b-80% + compósito (21% de nitrato de lítio), uma pequena, mas significativa absorção de água foi observada, como mostra a Fig. 27.

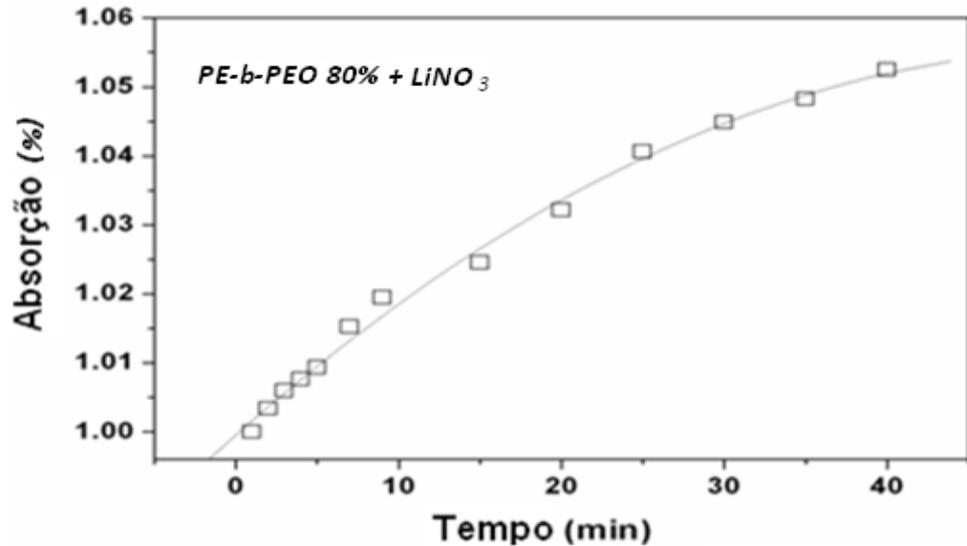


Figura 27. Absorção de vapor de água (relação entre aumento de peso) pelo PE-b-80%PEO + composto (21% nitrato de lítio).

A análise da curva de absorção mostrada na Fig.28 confirma um comportamento Fickiano de absorção do tipo I, com uma dependência linear em  $t^{1/2}$ . Apesar da baixa temperatura de transição vítrea de ambos os blocos ( $-105^{\circ}\text{C}$  e  $-57^{\circ}\text{C}$ , respectivamente) [54] para o copolímero, que não permite a absorção do tipo II. O tipo de absorção I é caracterizado pela difusão e não pelo movimento segmentar das cadeias, como é o caso do tipo II [73]. Dois fatores podem estar envolvidos neste comportamento, assumindo que a difusão não está ocorrendo através dos domínios hidrofóbicos. Uma delas é a possibilidade de que a complexação dos átomos de oxigênio de PEO pelo cátion lítio faz as cadeias dos blocos de PEO mais duras [56], mesmo aumentando a temperatura vítrea do PEO como tem sido observado para outros sais de lítio [75,76]. Outro fator é a natureza semi-cristalina das cadeias de PEO com uma temperatura de fusão em torno de  $62^{\circ}\text{C}$  e um alto grau de cristalização [77]. A difusão deve ocorrer principalmente através da região amorfa do polímero.

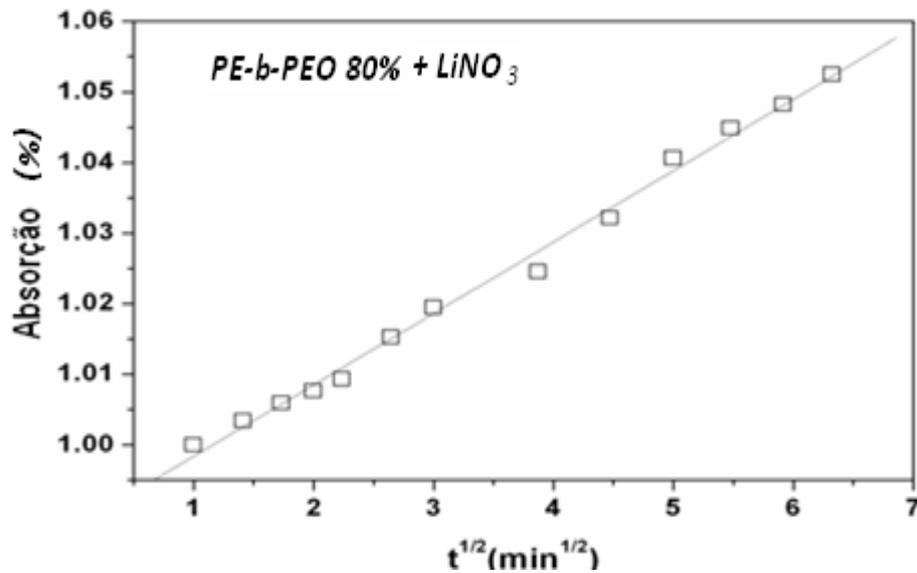


Figura 28. Gráfico Fickiano da absorção versus  $t^{0.5}$  (min<sup>0.5</sup>) para PE-b-80%PEO + composto (21% nitrato de lítio) ( $r = 0.9972$ ).

A absorção de água pelo PEO, bem como para outros polímeros hidrofílicos tem sido relatada [78-80]. O consenso é que três tipos de água foram observadas: a água ligada rígida, frouxamente ligada e água livre. Além disso, para o PEO, os detalhes do mecanismo de absorção, em nível molecular tem sido apresentados [76]. Assim, o comportamento de difusão macroscópica, no seu conjunto, aponta para um único mecanismo cinético, como observado anteriormente. Além disso, a absorção de vapor de água foi detectada através da diminuição da impedância real ao longo do tempo, conforme mostrado nas curvas de cima da Fig. 29. O composto torna-se um condutor mais eficiente depois da captação das moléculas de água da atmosfera. Isto é notado observando que a impedância cai e estabiliza após um tempo com a saturação da resposta elétrica do material. Pequenas quantidades de água parecem estar agindo como um plastificante do bloco PEO promovendo o movimento do cátion lítio mais eficaz. Como pode ser visto na Fig. 38, a curva inferior corresponde ao material úmido antes da secagem, mostrando uma queda ainda maior na impedância e, assim, uma melhor condução eletrônica.

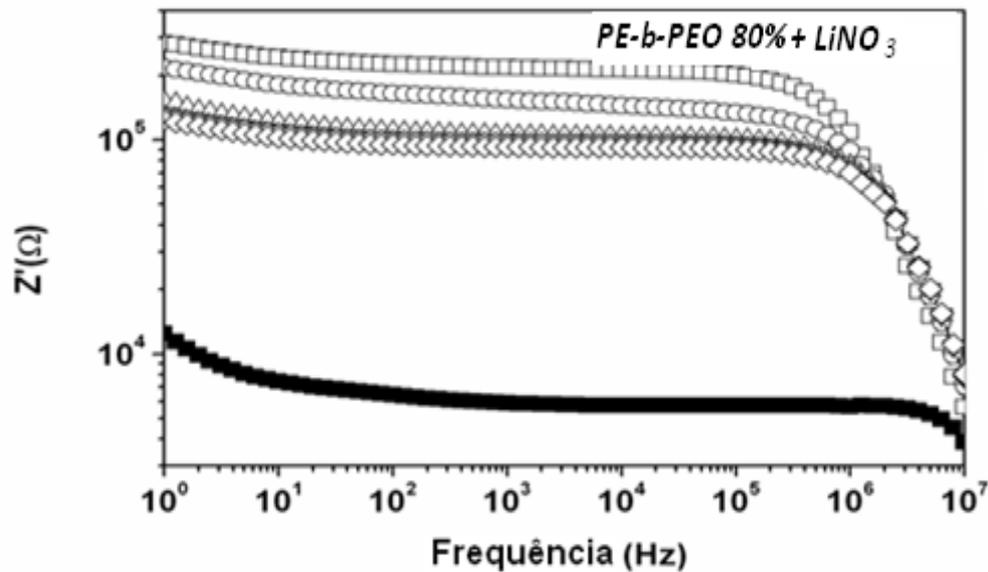


Figura 29. Diminuição na impedância com frequência para o PE-b-80% PEO + composto (21% de nitrato de lítio) (curvas superiores) pela absorção de vapor de água até à saturação. Curva inferior: Composto sem extração de água

O teor de água no copolímero é maior neste caso e moléculas de água devem estar na forma de água livre, enquanto a condução iônica seria principalmente devido a eletrólitos dissolvidos. Por outro lado, o PEO PE-b-80% + composto (21% de nitrato de lítio) apresenta uma absorção de água mais elevada do que a absorção correspondente à mesma resina com uma maior percentagem de sal de lítio (37 e 41%). Este achado sugere que, no caso do PEO PE-b-80% + composto (21% de nitrato de lítio), o sal de lítio parece ser livre para participar do processo de absorção. No entanto, a absorção é desfavorável em altas concentrações de sal, possivelmente devido à auto-associação do sal. Sabe-se que nos complexos de lítio-PEO alguns sais de lítio sofrem associação de íons com maiores concentrações [81-82].

Os copolímeros em bloco, (PE-b-80% PEO)CH<sub>2</sub>COOH e (PE-b-80% PEO)CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> são capazes de absorver a umidade caracterizando uma absorção do tipo I. Por comparação com o copolímero puro, o polímero modificado a ácido carboxílico e copolímeros carboxílicos de sal de sódio, a taxa de absorção obtida na ordem é: COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> > COOH > OH. Estes copolímeros modificados são bastante diferentes do copolímero em bloco PE-% b-80 PEO puro e eles aumentam a absorção de vapor de água em comparação com o copolímero em bloco virgem. Este resultado está em consonância com a literatura, pois é sabido que para a

absorção de água em grupos carboxila é mais pronunciada do que a absorção de grupos hidroxilas em vários polímeros [65]. Na comparação entre os copolímeros de ácido carboxílico modificados e carboxi sal de sódio com seus correspondentes compósitos contendo 21% de nitrato de lítio é obtido um comportamento semelhante entre eles. Isto sugere que a higroscopicidade do material é devido principalmente à presença do grupo carboxílico em ambos os casos, e não aos íons de lítio presentes. Assim, a capacidade de absorção de água de sal de lítio é suprimida, possivelmente devido a uma forte complexação com as metades dos ácidos carboxílicos.

### 3.4.3. Dependência da temperatura com as propriedades elétricas de compósitos

#### 3.4.3.1. PEO PE-b-80% + compósito (21% de nitrato de lítio)

A fim de analisar o comportamento elétrico do PEO PE-b-80% + compósito (21% de nitrato de lítio), diversas medidas de impedância na frequência. de 1kHz foram realizadas, mudando a temperatura. Condutância nessa frequência. pode ser identificada aproximadamente como a  $G_{dc}$  [62] porque foi tirada no plateau do espectro de impedância (Fig. 38) e vamos nos referir a ele como a condutância (G). A tendência observada na Fig. 30, relacionada com a curva de aquecimento, mostrou-se bastante intrigante. A condutância aumenta na faixa de (20-40)° C, atingindo um máximo, e provavelmente como resultado do afastamento das águas residuais, começa a diminuir.

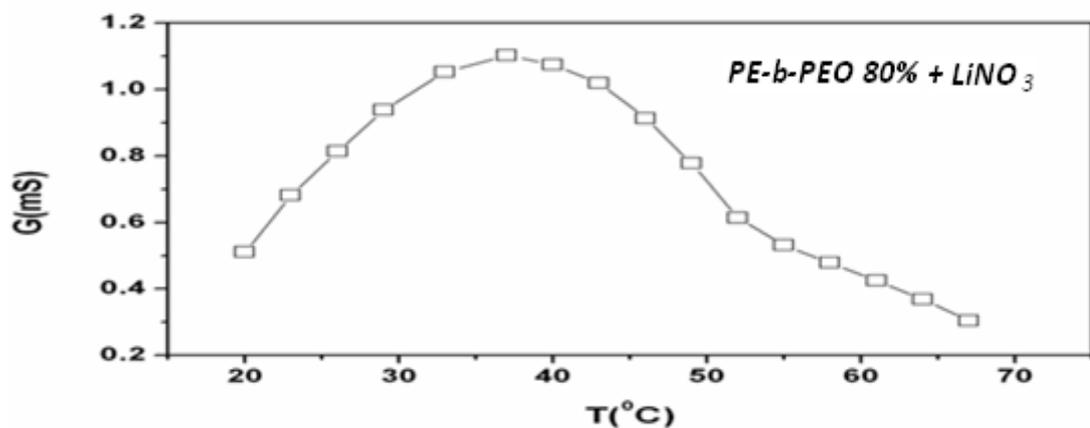


Figura 30. Condutância versus temperatura para o PE-b-80%PEO + compósito (21% nitrato de lítio) (curva de aquecimento).

Assim, indicando o papel da água como plastificante. No entanto, se a perda de água é o único fator a desempenhar o seu papel, o valor da condutividade final teria o mesmo valor no início do processo, atingindo um novo plateau, aumentando com a temperatura. Além disso, a queda na curva apresenta um ponto de inflexão a 50° C e continua a diminuir de forma contínua e linear. A única explicação plausível para esta tendência anti-Arrhenius foi encontrada no diagrama de fases deste material, que apresenta polimorfismo considerável. Foi relatado que um copolímero de bloco similar com 72% de PEO, mas com um alto peso molecular, apresenta a 50° C uma transição de lamelas semi-cristalinas para lamelas amorfas [76]. É preciso ter em mente que as lamelas são estruturas em duas dimensões que lembram um sanduíche, composto por camadas hidrofóbicas e hidrofílicas [77]. Na fusão a auto-organização de camadas de lamelas hidrofóbicas pode dificultar o caminho elétrico necessário para uma condução eficaz. No entanto, como a curva de aquecimento não é confiável para o propósito de analisar o comportamento elétrico, o estudo da condutividade em função da temperatura foi realizado no resfriamento após um primeiro aquecimento. Este procedimento ajuda a minimizar possíveis desvios de condutividade, devido à presença de resíduos de solvente ou contato eletrólito/eletrodo defeituoso, e para apagar o estado térmico anterior da amostra.

Na curva de resfriamento, como era esperado, houve uma completa ausência de anomalias. Na Fig. 31 a parcela do fator não-Arrhenius indica que o processo não é termicamente ativado, pois sua suave não-linearidade parece indicar que o relaxamento das cadeias de polímero é a força motriz do processo de condução e não termicamente ativado. No entanto, a forma da curva sugere que a energia de ativação (sua inclinação) é crescente com a temperatura, e este resultado não é compatível com uma relaxação segmentar [74-75].

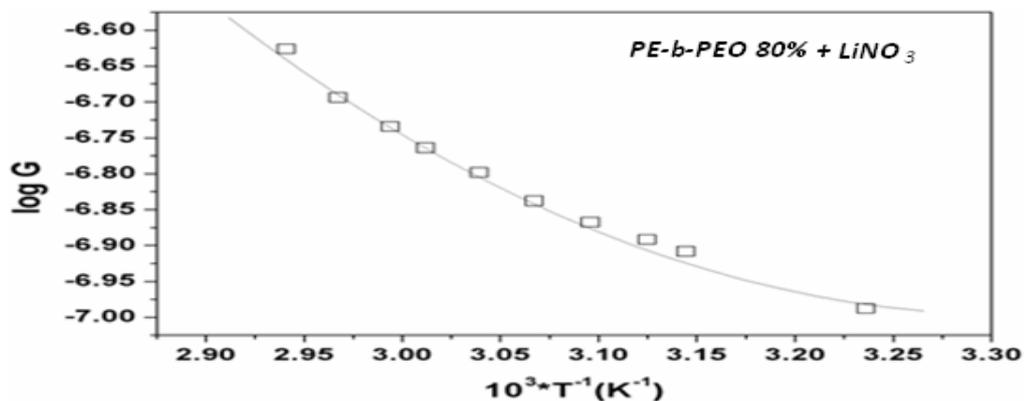


Figura 31. Curva de resfriamento do gráfico de Arrhenius para o PEO PE-b-80% + composto (21% de nitrato de lítio).

No entanto, a tendência destes copolímeros em bloco de adotar a estrutura lamelar (camadas hidrofóbicas e hidrofílicas em 2D), em dispersão, bem como em estado condensado, é bem documentada [80-82]. É um indício de que ocorrerá uma resistência interna adicional à condução de cátions através do acoplamento com o movimento segmental do polímero. Esta figura se assemelha a um comportamento VTF (Vogel – Tamam – Fulcher), porque pode ser considerada uma tendência suave e não-linear do gráfico de Arrhenius. No entanto, uma parcela VTF utilizada como temperatura de referência ( $T_g - 50^\circ \text{C}$ ) é não linear, onde a  $T_g$  utilizada é ( $-57^\circ \text{C}$ ) do PEO [77, 79]. Esse procedimento foi sugerido porque o  $T_{ref}$  temperatura da equação VTF no modelo de entropia configuracionalmente ( $T_0$ ) é interpretado como o valor em zero da entropia configuracionalmente que seria esperado para ocorrer a uma temperatura inferior a  $T_g$ . A mesma consideração vale para o modelo de volume livre, em que  $T_{ref}$ , (temperatura de referência) é considerada a temperatura na qual o volume livre é zero, o que novamente deve ser inferior a  $T_g$  [78-80]. Apesar deste resultado contraditório, uma parcela dos dados de resfriamento através da equação WLF (Williams – Landel – Ferry) produziu uma linearidade significativa, como mostrado na Fig. 32 (a temperatura de referência escolhido foi  $T_{ref} = 36^\circ \text{C}$  a partir dos dados experimentais).

$$\frac{1}{\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_g}\right)} = \frac{1}{C_1} + \frac{C_2}{2C_1(T-T_g)} \quad \text{Eq. 24}$$

ou

$$\frac{1}{\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_{ref}}\right)} = \frac{1}{C'_1} + \frac{C'_2}{2C'_1(T-T_{ref})} \quad \text{Eq. 25}$$

Assim, o composto em estudo tende a se comportar como um eletrólito de polímero sólido, pois suas propriedades elétricas ocorre principalmente através de um processo de relaxamento e não de um ativado. Isso ocorre apesar da presença de domínios altamente hidrofóbicos, dos blocos de polietileno.

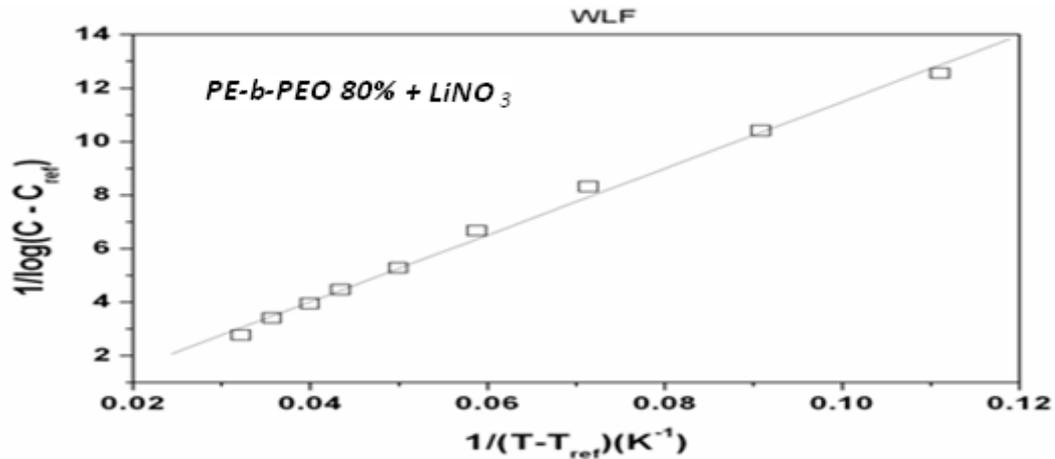


Figura 32. Curva de resfriamento do WLF para o PE-b-80% PEO + compósito (21% de nitrato de lítio) tomar a temperatura de referência como o valor mínimo de dados ( $r = 0,9975$ ).

#### 3.4.3.2. (PE-b-80% PEO)CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> + compósito (21% de nitrato de lítio)

O gráfico de Arrhenius para os dados de aquecimento (ver Fig. 33.) apresenta duas regiões lineares e uma descontinuidade a 40°C. A região de maior temperatura (onde o movimento segmentar deve aumentar) tem uma energia de ativação de 0.271eV, precisamente perto da temperatura de fusão do PEO ( $T_m = 62^\circ\text{C}$ ). Além disso, este valor está na faixa de energia para um processo regido pelo relaxamento de cadeias de polímero que é igual a 0.23eV para o PEO [81]. No entanto, para a região de temperatura mais baixa a energia de ativação é de cerca de 0.922eV. Por outro lado, o processo de resfriamento se encaixa muito bem na equação de Arrhenius em toda a faixa de temperatura, produzindo uma energia de ativação de 0,482 eV, isto é, além do alcance do relaxamento do PEO.

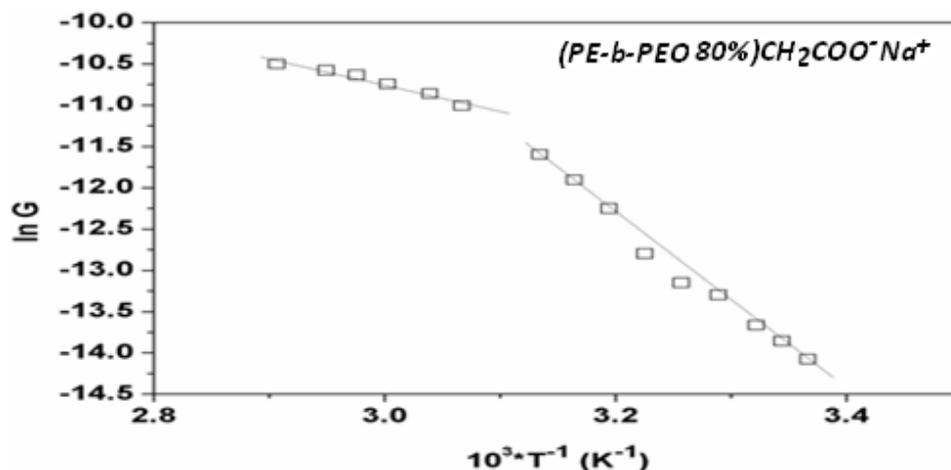


Figura 33. gráfico de Arrhenius para o copolímero (PE-b-80% PEO)CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> + compósito (21% de nitrato de lítio). Aquecimento executado.

Estes resultados sugerem que todo o processo pode ser atribuído a um processo contendo uma barreira de energia considerável. Para confirmar este resultado, analisamos a condutância das amostras utilizando as equações VRH - Variable Range Hopping (Fig. 34):

$$\sigma = \left( \frac{\sigma_0}{T^{0.5}} \right) \exp \left( \frac{-T_0}{T} \right)^\gamma \quad \text{Eq. 26}$$

onde  $\sigma$  é a condutividade,  $\sigma_0$  é um fator pré-exponencial,  $T_0$  é a temperatura característica, e  $\gamma$  é a dimensionalidade do processo:  $\gamma = 1/(1+D)$ . No caso dos processos em três dimensões, não-linearidade foi encontrado. Assim, o mecanismo de condução elétrica é de fato relacionado a um salto unidimensional .

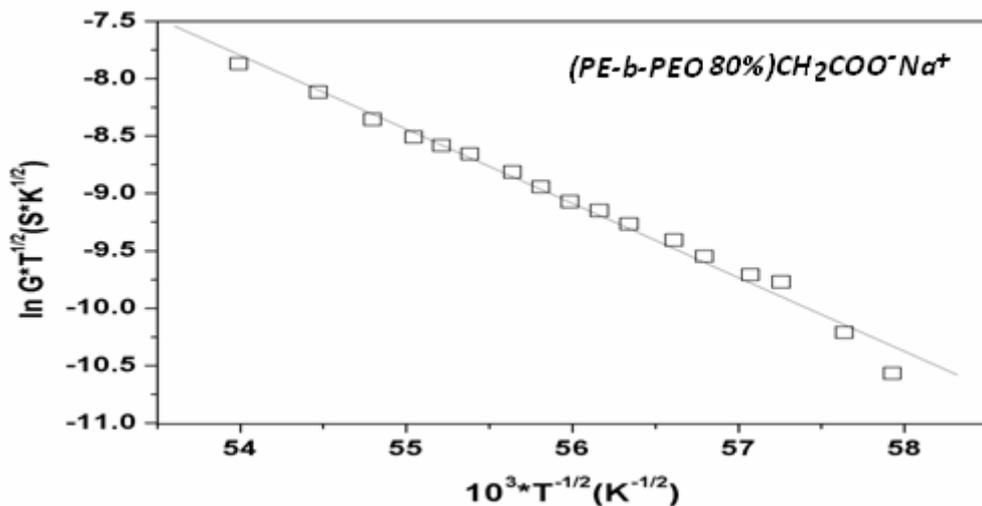


Figura 34. VRH (unidimensional) para o copolímero (PE-b-80% PEO)  $\text{CH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$  + composto (21% de nitrato de lítio). Resfriamento de execução.

#### 3.4.3.3. (PE-b-80% PEO) $\text{CH}_2\text{COOH}$ + (21% de nitrato de lítio) composto

O comportamento da condutividade do composto durante o aquecimento satisfaz a equação de Arrhenius, com uma inclinação única. A diferença na curva de aquecimento em relação ao (PE-b-80% PEO)  $\text{CH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$  + composto (21% de nitrato de lítio) é que ela apresenta duas vertentes (Fig. 33), que pode ser devido à maior caráter higroscópico do material carboxilato de sódio. Assim, o copolímero de carboxilato de sódio retem pequenas quantidades de água e torna os dados de aquecimento ainda menos confiável.

O resfriamento também satisfaz a equação de Arrhenius. Os valores das energias de ativação para os processos de aquecimento e refrigeração são maiores do que para um processo de flexibilização do PEO, como apontado acima [81].

Além disso, os dados de arrefecimento para o (PE-b-80% PEO) CH<sub>2</sub>COOH + compósito (21% de nitrato de lítio) se encaixa muito bem a equação VRH (Eq. 26) na forma unidimensional (Fig. 35), confirmando assim um mecanismo de salto.

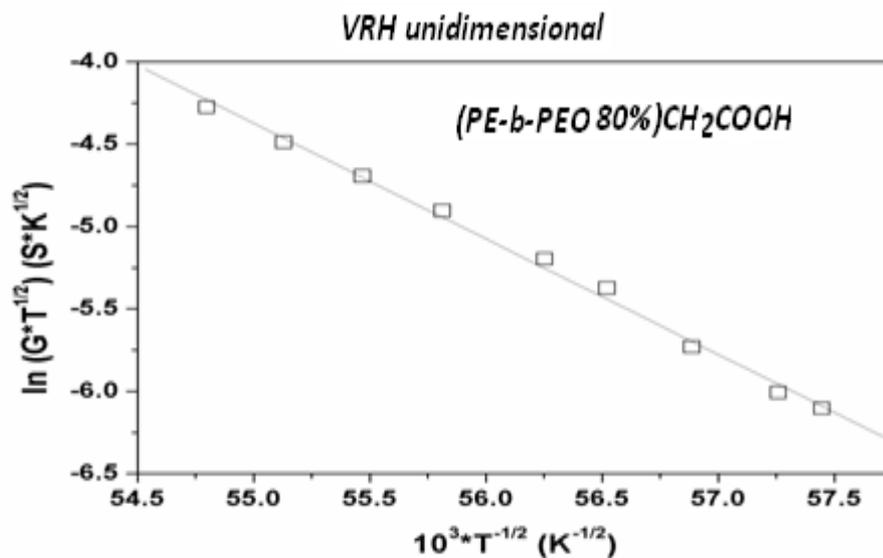


Figura 35 - VRH (unidimensional) para o copolímero (PE-b-80% PEO) CH<sub>2</sub>COOH + compósito (21% de nitrato de lítio). Resfriamento de execução.

Assim, a estrutura química dos polímeros utilizadas nos compósitos discutidos acima parece determinar o mecanismo de condução. Os fatores que estão desempenhando um papel em evitar um mecanismo de relaxamento pode ser ligado a um polímero de íon-complexação muito forte entre os grupos COOH e COO<sup>-</sup> Na<sup>+</sup> com o sal que imobiliza o movimento de cátions.

### 3.5. Calorimetria de Varredura Diferencial - DSC

Curvas DSC para o PE-b-80% PEO, (PE-b-80% PEO)CH<sub>2</sub>COOH, (PE-b-80%PEO) + 21% de nitrato de lítio e (PE-b-80% PEO)CH<sub>2</sub>COOH + 21% de nitrato de lítio das amostras são mostrados na fig. 36. Como podemos ver, a modificação química afeta o comportamento térmico de compósitos. É relatado que a temperatura de fusão do PEO baixa a massa molar que é de 57<sup>o</sup> C com entalpia de

fusão 179.3J/g [81]. A temperatura de fusão do ácido carboxílico copolímero modificado é deslocado para valores mais baixo (44,8<sup>o</sup> C) caracterizando uma forte redução no grau de cristalinidade (~ 2%). O (PE- b-80%PEO)+ compósitos 21% de nitrato de lítio mostra uma elevação no grau de cristalinidade (~ 14%) quando comparado com o ácido carboxílico de copolímero modificado e uma forte redução no valor da temperatura de fusão (-200<sup>o</sup> C), o que é relatado para ser um efeito comum da adição de sal [82]. No entanto, o resultado mais interessante é obtido com o compósito de 21% nitrato de lítio +(PE-b-80% PEO)CH<sub>2</sub>COOH. A redução da transição vítrea e na formação de uma ampla endoterma no limite de alta temperatura confirma a hipótese de que a capacidade de absorção de água do sal de lítio é suprimida, uma vez que ocorre nesta situação uma forte complexação com as metades carboxílicas. Os resultados de DSC indicam que, em tal situação, é obtido um sistema heterogêneo cristalino associado a uma fase amorfa, o que aumenta a difusão na média.

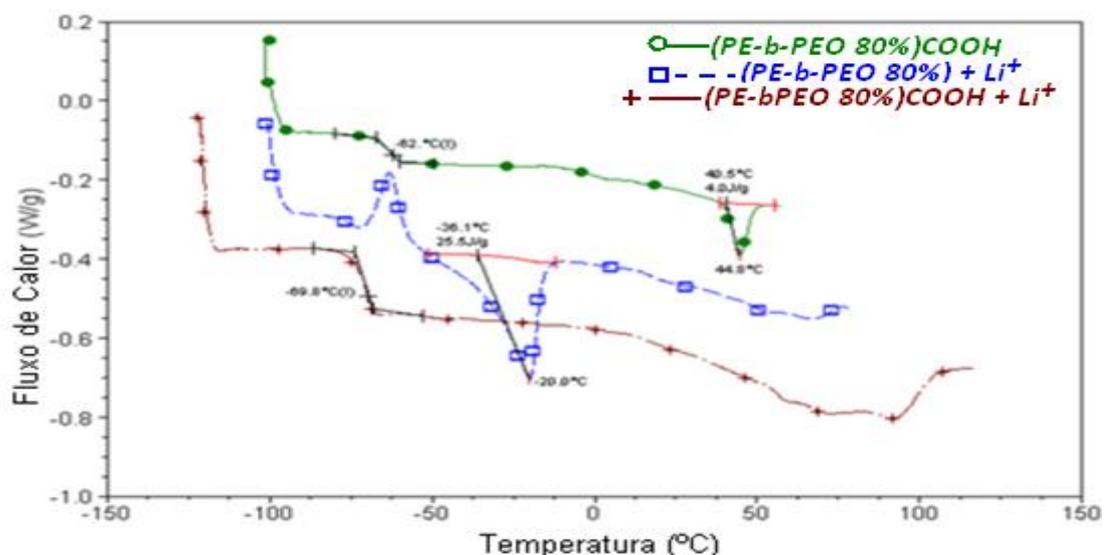


Figura 36 . DSC para o PE-b-80% PEO, (PE-b-80% PEO)CH<sub>2</sub>COOH, (PE-b- 80%PEO) + 21% de nitrato de lítio e (PE-b-80% PEO)CH<sub>2</sub>COOH + 21% de nitrato de lítio

Com os resultados obtidos verificou-se que o compósito com PE-b-PEO 80% + (21% nitrato de lítio), apresenta sua taxa de absorção em dependência com os cátions de lítio, atingindo um valor máximo se comparado aos outros compósitos preparados. Isso é justificado principalmente pela dependência estrutural do bloco, da natureza do copolímero, da forte mudança na transição vítrea do material, produzindo a rigidez da cadeia adicionais e não apenas da presença do cátion lítio. Apesar do compósito com PE-b-PEO 80% ter semelhanças com o cátion, os

compósitos com (PE-b-PEO 80%)CH<sub>2</sub>COOH e (PE-b-PEO 80%)CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, apresentaram uma tendência de Arrhenius. Assim, percebe-se que a interação entre o ácido carboxílico e grupos carboxilatos de sódio e sal de lítio parece reger o processo de condução.

## CAPÍTULO 4

### 4.1. CONCLUSÕES

A utilização do óxido de polietileno na presença de sais alcalinos tem recebido progressivo interesse na literatura para aplicações em eletrólitos sólidos para pilhas, dadas as boas propriedades mecânicas, eletroquímicas e estruturais de suas cadeias flexíveis cuja dopagem com sais otimiza o transporte entre eletrodos. Nesse sentido, a elevada absorção de água representa um acelerador de envelhecimento do eletrólito, sendo considerado um parâmetro que agrega valor ao desenvolvimento de baterias secas à base de blocos de copolímeros PEO.

A modificação de blocos de copolímero de polietileno-b- óxido polietileno (PE-b-PEO) contendo 50% e 80% de PEO (porção hidrofóbica dos blocos de copolímero) a partir da oxidação do grupo terminal hidroxila substituído pelo grupo carboxílico (PE-b-80%PEO)CH<sub>2</sub>COOH e o respectivo sal de sódio (PE-b-80%PEO)CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> Na<sup>+</sup> com a adição do cátion lítio representou a mais significativa atividade desenvolvida nesta dissertação de mestrado.

Esse processo de modificação estrutural da terminação dos blocos de copolímero representa importante etapa no melhoramento do desempenho e da compatibilidade dos compósitos preparados à base desses materiais.

A inclusão de cátions de lítio foi o parâmetro de maior relevância na maximização da taxa de absorção de água pelo compósito, como observados nas análises dos espectros de impedância e no deslocamento considerável na temperatura de transição vítrea.

Outro importante aspecto a ser considerado é que a modificação química na terminação dos blocos de copolímero minimiza a influência do sal de lítio na absorção de água do compósito preparado. Nesse sentido, podemos verificar que a modificação química minimiza os efeitos da umidade sobre a resposta do material e conseqüentemente permite a aplicação desses compostos quimicamente modificados como eletrólitos poliméricos em baterias totalmente sólidas, uma vez que a absorção de água (possível fonte de envelhecimento do sistema) passa a ser controlada pela modificação terminal dos blocos de copolímeros.

Os resultados dessa dissertação foram publicados na revista Journal of Polymer Science: Polymer Physics.

Effect of Lithium Cation on the Sorption and Electrical Properties of Amphiphilic Block Copolymers and Their Composites, Journal of Polymer Science: Polymer Physics 48 (2010) 1809-1817.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Reidler, N.M.V.L.; Gunther, W.M.R. - Gerenciamento de Resíduos Constituídos por Pilhas e Baterias Usadas - XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- [2] Amaral F. A.; Neves S.; Fonseca C.P. - Síntese *Template* de Filmes Finos de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  em Acetato de Celulose - 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - Foz do Iguaçu -2006.
- [3] Borges, R.S.- Estudo físico-químico da interface eletrólito polimérico/nanotubos de carbono – Belo Horizonte – 2009
- [4] Varela, H; Huguenin, F; Malta, M; Torresi, R.M - Materiais para Cátodos de Baterias Secundárias de Lítio; Quim. Nova, Vol. 25, Nº. 2, 287-299 - 2002.
- [5] Bellei, M.A. - Desenvolvimento de Cátodos de Óxidos de Manganês Litiados Dopados com Cs, Al e Bi - Itatiba – 2007.
- [6] R.L. Elsbaumer, J.R Reynolds - Handbook of Conducting Polymers – Skotheim – 1998.
- [7] Seymour – Polymer Chemistry.
- [8] Lucas, E.F.; Soares, B.G.; Monteiro, E.E.C. - Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica; Editora: e – papers; Rio de Janeiro - 2001.
- [9] Canevaro, JR. – Ciências dos Polímeros
- [10] Callister, W.D.Jr. - Fundamentals of Materials Science and Engineering. – 2001.
- [11] Seymour, R. B. ; Carraher, C. E. – Introdução à Química dos Polímeros
- [12] Coelho, M. R.G.; Gomes, A. S. de – Síntese de Copolímero em Bloco com Propriedades Líquidos Cristalinas – Química Nova, Vol. 30, Nº. 3 - 2007.
- [13] Wasilkoski, C. M. - Comportamento Mecânico dos Materiais Poliméricos – Curitiba – 2006.
- [14] SUN, S. F. - Physical Chemistry of Macromolecules - 2004
- [15] [www.scielo.br/pdf/qn/v30n3/24.pdf](http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n3/24.pdf) - Síntese de Copolímero em Bloco com Propriedades Líquido Cristalinos.
- [16] S. F. SUN - Physical Chemistry of Macromolecules -2004.
- [17] Arioli, R. - A Utilização de Iniciadores Multifuncionais na Polimerização do Estireno em Suspensão – 2004.

- [18] Wasilkoski, C. M. - Comportamento Mecânico dos Materiais Poliméricos – Curitiba – 2006.
- [19] Borges, R.S. - Estudo físico-químico da interface eletrólito polimérico/nanotubos de carbono - Dissertação - Universidade Federal de Minas Gerais Instituto de Ciências Exatas Departamento de Química - Belo Horizonte - 2009.
- [20] Sohn, B.H.; Yoo, S.; Seo, B. W.; Yun, S.H.; Park, S.M. - Nanopatterns by Free-Standing Monolayer Films of Diblock Copolymer Micelles with in Situ Core-Corona Inversion - *J. Am. Chem. Soc.* - 2001.
- [21] Weiyu, C.; Tashiro, K.; Hanesaka, M.; Takeda, S.; Masunaga, H.; Sasak, S.; Takata, M.- Relationship between Morphological Change and Crystalline Phase Transitions of Polyethylene-Poly(ethylene Oxide) Diblock Copolymers, Revealed by the Temperature-dependent Synchrotron WAXD/SAXS and Infrared/Raman Spectral Measurements - *J. Phys. Chem. B* - 2009.
- [22] Barbosa, R. V.; Soares, B.G.; Gomes, A.S.; Covas, J.A.C. - Efeito da Adição de Copolímero Graftizado nas Propriedades Mecânicas e Reológicas de Poliestireno - Polímeros: Ciência e Tecnologia - Jan/Mar- 1995
- [23] Lili Z. – Síntese e caracterização de copolímero tribloco anfifílico biodegradável poli (L, L-lactideo – Stat –  $\epsilon$  – caprolactona) – b- poli (óxido de etileno) – b - poli (L, L-lactideo – Stat –  $\epsilon$  – caprolactona) – Dissertação de Mestrado – São Paulo – 2007.
- [24] Tercjak, A.; Larrañaga M.; Martin, M.D.; . Mondragon, I. - Thermosetting systems modified by semi-crystalline PEO-b-PE block copolymer as thermally reversible materials - *Proceeding of the 8th Polymers for Advanced Technologies International Symposium* - Budapest, Hungary, 13-16 September - 2005
- [25] Bajpai, A.K.; Shukla, S.K., Bhanu, S., Kankane, S. - Responsive polymers in controlled drug delivery - *Progress in Polymer Science* 33 (2008) 1088–1118
- [26] Moreira, J.C.; Wang, S.H. - Síntese de Copolímeros em Bloco de p-Acetoxiestireno com Isopreno através de Polimerização “Viva” Via Radical Livre - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 3, - 2004.
- [27] Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. - Block Copolymers Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications – Wiley-Interscience - 2003.
- [28] Bocchi, N.; Ferracin, L.C; Biaggio, S. R. - Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental; *Química Nova na Escola*, Nº 11, Maio - 2000.
- [29] Linden, D.; Reddy, T.B. - Handbook of Batteries - 3d ed.
- [30] Pinto, L.A.V. - Baterias e Células de Combustível - 2008.
- [31] Cruz, T.G.S. de - O Descarte de Pilhas e Baterias e o Seu Impacto no Meio Ambiente, UFSCar – Sorocaba – 2006.

- [32] Valverde, L.F.M; Amorim, B. V.F.; Vieira M. J. P.; Kohler, H. M.; Rupp, M.T.C. - Análise do Desempenho Eletroquímico de Pilhas Térmicas de Alta Densidade de Energia;
- [33] Constanzi M.A. – Dissertação: Emprego do método sim para obtenção das curvas isócronas e de ruptura por fluência - São Carlos – 2003.
- [34] R. B. Seymour, Charles E. Carraher – Introdução à Química dos Polímeros.
- [35] Cunha, J.B.B. - Propriedade ópticas anômalas de poços e fios quânticos em InGaAs/InP vicinais – Juliana Bernardes Borges da Cunha – Brasília – 2007.
- [36] Padilha, A.F. – Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades – Hemus – Curitiba – 2000.
- [37] Oliveira, M.G – Estudo de Propriedades de Polímeros através de sondas fotocromáticas – Campinas – 1992.
- [38] Cost,i F – Dissertação: Metodologia numérica aplicada à viscoelasticidade em polímeros – Curitiba – 2006.
- [39] Yamaki, S.B; Pedroso, A.G.; Atvars, T.D.Z. - O Estado Vítreo Dentro da Perspectiva do Curso de Graduação em Química (Físico-Química) - Quím. Nova vol.25 nº.2 São Paulo Abr./May - 2002.
- [40] Rodrigues, M.R.P. - Caracterização e utilização do resíduo da borracha de pneus inservíveis em compósitos aplicáveis na construção civil – São Carlos – 2008.
- [41] Nascimento, R.L. – Estudo do Bioconjugado Crotoxina/Poli (N,N'-Dimetilacrilamida-co-vinil-pirrolidona) segundo a teoria da reptação – Itajubá – 2006.
- [42] Manadas, R; Pina, M.E; Veiga F – A Dissolução in vitro na previsão oral de fármacos em formas farmacêuticas de liberação modificada - Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* vol. 38, n. 4, out./dez. - 2002.
- [43] Carvalho, P.G.S. - Modelo de Fisher-Kolmogorov em dinâmica populacional com capacidade de suporte espacialmente dependente – São Paulo – 2007.
- [44] Costa, P.; Lo, J. M. S. - Formas farmacêuticas de liberação modificada. *Rev. Port. Farm.*, Lisboa, v. 59, n. 4 - 1999.
- [45] Rodrigues, G.M.; Marchetto, O. – Análises térmicas – Santa Catarina
- [46] Harris, D. C. - Análise química quantitativa. 5. ed. Rio de Janeiro – LTC - 2001.
- [47] Skoog, D.H. et al. Fundamentos de Química Analítica. 8. ed. São Paulo - Thomson, 2006.
- [48] Baccan, N. - et al. Química analítica quantitativa e elementar. 3. ed. rev. ampl. São Paulo: Edgard Blücher; Campinas
- [49] Macdonald, J. Ross - Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems. New York: John Wiley & Sons - 1987.

- [50] Iwaki, Y.O. – Eletrólitos sólidos poliméricos a base de alginato de sódio – São Carlos – 2010.
- [51] Chinaglia D.L; Gozzi; G., Alfaro, R.A.M. e Hessel, R. - Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino - *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 30, n. 4 - 2008.
- [52] Silverstein. R.M; Bassler. G.C; Morrill. T.C – Identificação espectrométrica de compostos orgânicos – Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro – Guanabara Koogan – Rio de Janeiro – 1994.
- [53] Róz. A.L. da. – O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. *Polímero*, v.13, n.4 - 2003.
- [54] Lourdin. D; Goignard.L; Bizot. H; Collona. P – Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration and glass transition of starch materials. *Polymer*, v. 38, n.21-1997.
- [55] Walther, M.; Finkelmann, H.; *Progr. Polym. Sci.* - 1996, 21, 951.
- [56] Adams, J.; Gronski, W.; *Macromol. Rapid Commun.* - 1989, 10, 553.
- [57] Nogueira, L.M.; Dutra, R.C.L.; Diniz, M. F.; Pires, M.; Evangelista, M.; Tomasi, F. A. S.L.; Santos, P. dos; Nonemache, R. - Avaliação da aplicabilidade de técnicas MIC/FT-IR/DSC para a caracterização de filmes multicamadas - *Polímeros Vol. 17* nº 2. São Carlos Abr/jun - 2007.
- [58] Irudayaraj, J. & Yang, H. - *Journal of Food Engineering*, 55, p.25, - 2002
- [59] Bubeck, C - *Polymer Journal*, 23, p. 603, - 1991
- [60] Jafelicci, M. Jr.; Varanda, L. C. – *Química Nova na Escola o Mundo dos Colóides* N° 9, Maio - 1999
- [61] Barrau, S. ; Demont, P. ; Peigney, A. ; Laurent, C. ; Lacabanne, C. - *Macromolecules* 2003, 36, 5187-5194.
- [62] Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *Vogel's - Textbook of Practical Organic Chemistry* - Longman Sc. & Tech: United Kingdon, 1989.
- [63] de Oliveira, H. P.; Oliveira, E. G. L.; de Melo, C. P. *J Coll Interface Sci* 2006, 303-2, 444-449.
- [64] Tenorio, A. C.; de Oliveira, H. P.; Silva, A. M. S.; de Melo, C. P. *Phys Status Solidi B* 2002, 232 (1), 50-55.
- [65] de Oliveira, H. P.; dos Santos, M. V. B.; dos Santos, C. G.; de Melo, C. P. *Mater Charact* 2003, 50 (2-3), 223-226.
- [66] de Oliveira, H.P. *Microchem J* 2008, 88 (1), 32-37.

- [67] Smith, B. C. Fourier transform Infrared Spectroscopy; CRC Press: Boca Raton, 1996.
- [67] Berthold, J.; Desbrieres, J.; Rinaudo, M.; Salman, L. Polymer 1994, 35, 5729-5736.
- [69] Dubinsky, S.; Grader, G. S.; Shter, G. E.; Silverstein, M. S. Polym Degrad and Stability 2004, 86, 171-178.
- [70] Chapman, J.R. Practical Organic Mass Spectrometry; J. Wiley: New York, 1995.
- [71] Brandrup, L.; Immergut, E. H. Polymer Handbook; Wiley-Interscience: New York, 1989.
- [72] Vieth, W.R. Diffusion in and through polymers: Principles and applications; Hansen Publish: New York, 1991.
- [73] Armand, M. B. Polymer Electrolytes Reviews; Elsevier Applied Science: London, 1987, pp. 1-22.
- [74] Gray, F. M. Polymer Electrolytes; RSC Materials Monographs: London, 1997, 175p.
- [75] Lavall, R. L.; Borges, R. S.; Calado, H. D. R.; Welter, C.; Trigueiro, J. P. C.; Rieumont, J.; Neves, B. R. A.; Silva, G. G. J Power Sources 2008, 177, 652-659.
- [76] Hajduk, D. A.; Kossuth, M. B.; Hillmeyer, M. A.; Bates, F. S. J Phys Chem. B 1998, 102, 4269-4276.
- [77] Holmberg, K.; Jonsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. Surfactants and polymers in aqueous solution; J. Wiley and Sons: Chichester, 2003.
- [78] Guilherme L.A.; Borges R.S.; Moraes E.M.S.; Silva G.G.; Pimenta M.A.; Marletta A.; Silva R.A. Electrochimica Acta 2007, 57, 1503-1511.
- [79] Killis, A.; LeNest, J. F.; Cheradame, H.; Gandini. A. Makromol Chem 1982, 183, 2835-2845.
- [80] Ratner, M.A. Polymer Electrolytes Reviews; Elsevier Applied Science: London, 1987.
- [81] Reddy, M. J.; Chu, P. P. Solid State Ionics 2002, 149, 115-123.
- [82] Guilherme, L.A.; Borges, R.S.; Moares, E. M. S.; Silva, G.G.; Pimenta, M.A.; Marletta, A.; Silva, R.A. Electrochim Acta 2007, 53, 1503-1511