

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais



Dissertação

**Eletrólitos poliméricos a base de Agar e
nanopartículas de NiO**

Carlos Francisco Veiga Barbosa

Pelotas, 2013

CARLOS FRANCISCO VEIGA BARBOSA

**ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS A BASE DE AGAR E
NANOPARTÍCULAS DE NiO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (área de concentração: Materiais Nanoestruturados).

Orientador: Prof. Dr. César O. Avellaneda

Pelotas, 2013

Banca Examinadora:

.....

Prof. Dr. César O. Avellaneda (orientador), UFPel

.....

Profa. Dra. Jacqueline Ferreira, UFPel

.....

Profa. Dra. Mônica Garcez, UFPel

Suplente:

.....

Profa. Dra. Silvana Da Dalt, UFPel

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador César O. Avellaneda por seu apoio, inspiração e compreensão.

À Dalal Audeh por sua colaboração.

À professora Dra Agnieszka Pawlicka e a Dra Ellen Raphael do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

À professora Dra Jacqueline Ferreira e ao Antonio L.C. Mirapalhete da Silva pelas medidas de análises térmicas.

Ao professor Dr André Gündel da UNIPAMPA Campus Bagé pelas medidas de AFM.

Ao Gian Paganotto pela ajuda com as medidas de raios X.

À Dra Ellen Raphael pelas medidas de MEV.

Aos amigos e colegas pelo incentivo e pelo apoio constantes.

Aos colegas do PPGCEM pelo convívio, pelo apoio, pela compreensão e pela amizade

RESUMO

BARBOSA, Carlos Francisco Veiga. **Eletrólitos poliméricos a base de agar e nanopartículas de NiO**. 2013. 84f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

No presente trabalho se propôs a estudar e caracterizar eletrólitos sólidos a base de agar e a adição de nanopartículas de óxido de níquel NiO para possível uso em dispositivos eletrocrômicos. O estudo consistiu na preparação de filmes compósitos a base de agar e nanopartículas de óxido de níquel. O agar é um polímero natural que apresenta interessantes propriedades mecânicas e torna-se um gel transparente na região visível (350-850nm) do espectro eletromagnético. Além do agar foi utilizado glicerol como plastificante e formaldeído para promover as reações das ligações cruzadas dos géis. Como fontes de prótons foi usado ácido acético. As nanopartículas de NiO foram adicionadas para melhorar as propriedades condução iônica desses novos materiais. Os filmes foram submetidos às medidas de condutividade iônica através de espectroscopia de impedância complexa em função da quantidade das nanopartículas de NiO e em função da temperatura. Também, foram realizadas análises térmicas (DSC, TG) para determinação de temperatura de transição vítrea (Tg) e medidas ópticas (UV-Vis) para analisar a transparência das amostras. Medidas de difração de raios X foram realizadas para estudar o caráter amorfo ou cristalino dos filmes. Para estudar a morfologia dos filmes foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica. Os resultados comprovaram que a introdução das nanopartículas de NiO promoveu um aumento nos valores de condutividade iônica dos filmes destes novos materiais compósitos a base de polímeros naturais.

Palavras-chave: Eletrólito Sólido. Nanopartículas de NiO. Condutividade.

ABSTRACT

BARBOSA, Carlos Francisco Veiga. **Polymer electrolyte based Agar and nanoparticles of NiO**. 2013. 84p. Dissertation – Graduate Program in Science and Engineering of Materials. Federal University of Pelotas, Pelotas.

The present work proposes to study and characterize polymer electrolyte based agar and the influence of the addition of nickel oxide nanoparticles to possible use in electrochromic device. Agar is a natural polymer that presents an interesting properties such as mechanical properties and optical properties. Besides agar were used glycerol as plasticizer and formaldehyde to promote the crosslinking reactions in the polymer. As a proton source an acetic acid was used. The nanoparticles of NiO were added in order to improve the ionic conductivity of the electrolyte. Electrochemical impedance spectroscopy was used in order to study the ionic conductivity of the filmes and the influence of the nanoparticles of NiO. Also thermal analysis (DSC and TG) were realized in order to study the vitreous transition of the electrolyte. The transparency of the films was study using UV-Vis measurements. X-ray was measurement in order to study the amorphous character of the electrolyte. Scanning electronic microscopy was used to study the morphology of the films and atomic force microscopy to study the roughness of the films. The results shows that the addition of nanoparticles of NiO improves the ionic conductivity of the films and show the possibility to use this electrolyte in electrochromic devices.

Keywords: Solid electrolyte, nanoparticles of NiO, conductivity

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura representativa de uma molécula de agar	36
Figura 2	Representação esquemática da configuração de um dispositivo eletrocromico	39
Figura 3	Algumas aplicações de dispositivos eletrocromicos	40
Figura 4	Configuração de um dispositivo eletrocromico	41
Figura 5	Metodologia para a preparação das nanopartículas de óxido de níquel	43
Figura 6	Fluxograma da preparação das nanopartículas de NiO	44
Figura 7	Metodologia para a preparação do eletrólito sólido a base de agar	45
Figura 8	Fluxograma da preparação do eletrólito a base de agar com as nanopartículas de NiO	45
Figura 09	Curva de TGA de diferentes polímeros	47
Figura 10	Representação de curva ideal DSC e DSC do PET	48
Figura 11	Difração de raios X	50
Figura 12	MEV – representação esquemática do volume de interação	52
Figura 13	Representação da função impedância no plano complexo	55
Figura 14	Resposta em frequência ideal obtida, a um potencial DC aplicado próximo de 0 V	56
Figura 15	Célula utilizada na realização da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica	57
Figura 16	Célula de análise de espectroscopia de impedância eletroquímica medida dentro do forno	57
Figura 17	Curva de distribuição granulométrica do agar	59
Figura 18	Difratograma de raios-X	60
Figura 19	Difratogramas de raios-X do Agar em pó, filme de Agar e filme de Agar com diferentes quantidades de NiO	62
Figura 20	Análise térmica DTG para o agar	63

Figura 21	Análise térmica DTG para o agar com nanopartículas de NiO	64
Figura 22	Curva DSC para o filme a base de Agar sem nanopartícula	65
Figura 23	Curva DSC para o eletrólito a base agar com nanopartículas de NiO ..	65
Figura 24	Condutividade iônica do eletrólito sólido a base de agar-agar em função da quantidade de nanopartículas de NiO	66
Figura 25	Medidas de impedância do eletrólito sólido a base de agar sem nanopartícula de NiO a diferente temperaturas	67
Figura 26	Medidas de impedância do eletrólito sólido a base de agar com nano partícula a diferente temperaturas	68
Figura 27	Condutividade para filmes com nanopartículas de NiO	69
Figura 28	Condutividade iônica para os filmes sem nanopartícula de óxido de níquel	69
Figura 29	Medidas de transmitância do eletrólito a base de Agar sem nanopartículas de NiO	70
Figura 30	Medidas de transmitância do eletrólito a base de Agar com nanopartículas de NiO	71
Figura 31	Transparência do filme com nanopartícula de NiO	71
Figura 32	Microscopia eletrônica de varredura do eletrólito sólido a base de agar sem (a) e com nanopartículas de oxido de níquel (b)	72
Figura 33	Medidas de AFM do Agar sem a adição de nanopartículas	73
Figura 34	Medidas de AFM do Agar com 0,24 g de nanopartículas de NiO	73
Figura 35	Medidas de AFM do Agar com 0,25 g de nanopartículas de NiO	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Distribuição por faixas de porcentagens dos diâmetros das partículas...59
----------	---

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
DEC	Dispositivo Eletrocromico
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ES	Sulfato de etileno
EUA	Estados Unidos da América
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
LDCI	Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados
PEI	Poli Etileno Imina
PEO	Poli Óxido de Etileno
PGMA	Poli (glucidyl metacrilato)
PROCEL	Programa Nacional de Conservação de Energia Elétrica
PVA	Acetato de Polivinila
PVPA	Poli (vinil ácido fosfórico)
SEM	Microscopia por Varredura de elétrons
SPE	Eletrólito Polimérico Sólido
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
TGA	Análise Termo Gravimétrica
UNIPAMPA	Universidade Federal do Pampa
USP	Universidade de São Paulo
UV-vis	Ultravioleta Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Prata
Al	Alumínio
CH ₂ COONH ₄	Acetato de Amônia
Cr	Cromo
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
H ₃ O ⁺	Íon Hidrônio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
IrO ₂	Dióxido de irídio
Li ⁺	Íon de lítio
LiCF ₃ SO ₃	Trifluorometanosulfonato de Lítio
LiClO ₄	Perclorato de lítio
Mo	Molibdênio
MoO ₃	Óxido de molibdênio
Na ⁺	Íon de sódio
Na _x WO ₃	Tungstato de Sódio
Nb ₂ O ₅	Óxido de nióbio
NbCl ₅	Pentacloreto de Nióbio
NH ₄ NO ₃	Nitrato de amônio
NiO	Óxido de Níquel
Rh ₂ O ₃	Óxido de Ródio
Si	Silício
SnO ₂	Dióxido de estanho
Ti	Titânio
TiO ₂	Dióxido de titânio
V	Vanádio
V ₂ O ₅	Pentóxido de Vanádio
W	Tungstênio
WO ₃	Óxido de tungstênio
Zr	Zircônio
ZrO ₂	Dióxido de zircônio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.1 Objetivo geral	16
1.1.2 Objetivos específicos	16
2 REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 POLÍMEROS	18
2.1.1. Polímeros condutores	19
2.2 ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS	20
2.3 ESTRUTURA E MORFOLOGIA	21
2.4 ADIÇÃO DE FONTE DE PRÓTONS	23
2.5 ADIÇÃO DE FONTE DE LÍTIO	26
2.5.1 A Influência dos Sais	26
2.6 PLASTIFICANTES	31
2.7 GERADORES DE LIGAÇÕES CRUZADAS	33
2.8 POLÍMEROS NATURAIS	34
2.9 AGAR	35
2.10 CONDUTIVIDADE IÔNICA	36
2.11 ELETROCROMISMO	37
2.12 DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS	38
3 METODOLOGIA	43
3.1 PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NiO	43
3.2 PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO SÓLIDO	44
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS A BASE DE AGAR COM E SEM NiO	46
3.3.1 Estudos realizados por análises térmicas	46
3.3.1.1 Termogravimetria (TGA)	46
3.3.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	47
3.3.1.2.1 Fundamentos do método	47
3.3.2 Difração de raios X	49

3.3.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	50
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
3.3.5 Microscopia de força atômica (AFM)	53
3.3.6 Impedância eletroquímica	54
3.3.6.1. <i>Técnica de Impedância Complexa</i>	54
3.3.6.2. <i>Medidas de condutividade iônica usando Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i>	56
 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	 58
4.1 TAMANHO DA PARTÍCULA DO AGAR	58
4.1.1 Ensaio Granulométrico	58
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NiO	60
4.2.1 Raios X	60
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO SÓLIDO	61
4.3.1 Raios X	12
4.3.2 Análise termogravimétrica	62
4.3.3 Calorimetria diferencial de varredura	64
4.3.4 Medidas de impedância dos eletrólitos sólidos a base de agar	66
4.3.5 Medidas de condutividade do eletrólito sólido a base de Agar sem e com nanopartículas de NiO	66
4.3.6 Condutividade em função da temperatura	68
4.3.7 Caracterização óptica do eletrólito a base de agar	70
4.3.8 Microscopia eletrônica de varredura – MEV	71
4.3.9 Microscopia de força atômica – AFM	72
 CONCLUSÕES	 75
 REFERÊNCIAS	 76

1 INTRODUÇÃO

Na atualidade existe uma grande preocupação, por parte da indústria e da sociedade, com as formas de obtenção, armazenamento e distribuição da energia produzida. Procura-se atender às políticas ambientais de modo a minimizar a poluição através da utilização de fontes renováveis e a utilização de produtos com matérias-primas biodegradáveis. Esses produtos minimizariam as agressões ao ambiente, apresentam baixo custo de aquisição e, sobretudo, um baixo custo de desativação (JANE et al., 1994).

Os recentes problemas energéticos relacionados às questões climáticas que implicaram na diminuição das reservas hídricas, principal fonte de energia elétrica no Brasil, levaram à procura de novas fontes de energia elétrica e a otimização de seu consumo. Oliveira e Torresi (1999), informam que a energia elétrica em escala industrial é produzida principalmente em usinas hidrelétricas; termoeletricas, alimentadas com combustíveis fósseis; nucleares e em fontes alternativas como a energia eólica e a energia solar.

Segundo Caram, Sichieri e Pawlicka (2003), o mercado, atento a essa questão, tem proposto soluções técnicas alternativas, tais como vidros coloridos, termorrefletores, filmes de controle solar, micropersianas, janelas de caixilhos duplos e triplos e, mais recentemente, os vidros eletrocromicos. No Brasil, segundo Lamberts, Dutra e Pereira (1997), 42% da energia elétrica é utilizada por edificações residenciais, comerciais e públicas. No setor residencial, o consumo de energia chega a 23 % do total nacional, sendo que nos setores comercial e público chega a 11% e 8% respectivamente. Em residências, 68% da energia elétrica é consumida em geladeiras, chuveiros e lâmpadas, e o sistema de climatização consome 7%. A pesquisa de Lamberts, Dutra e Pereira (1997) indicou um potencial de 9 a 21% de possibilidade de redução no consumo de energia em edificações de escritórios.

Segundo Geller (1994) e o PROCEL (Programa Nacional de Conservação de Energia Elétrica, 2001), a iluminação consome 20% de toda a energia consumida no Brasil, sendo que nas edificações este percentual pode atingir 40% do total da

energia elétrica consumida. Também segundo Geller (1994), existe um grande potencial de redução do consumo de energia elétrica comprometido por tecnologias de iluminação ineficientes. O mesmo cenário se vislumbra nas instalações de ensino.

Um estudo realizado na Universidade de São Paulo em 1994 evidenciou que a energia consumida com iluminação representava 65,5% do consumo total do Campus, e possuía um potencial de redução de 40%. Outro estudo realizado na Universidade Federal de Santa Catarina, em 1997, evidenciou que a iluminação representava 63% do total do consumo de energia elétrica e que existia um potencial de economia também de aproximadamente 40% (GHISI, 1997).

O uso indiscriminado de grandes áreas transparentes em fachadas, desprovidas de elementos de proteção solar é questionável em decorrência dos problemas gerados com a excessiva transferência de calor que ocorre através dessas superfícies. As opções hoje disponíveis para fechamentos transparentes apresentam características fixas quanto à transmissão para a radiação solar, pois são dependentes de seu processo de fabricação e de sua coloração. Portanto, o usuário não pode interferir na transparência de sua fachada (CARAM; SICHIERI; PAWLICKA, 2003). Embora a aparência seja importante, o tradicional propósito das janelas era prover luz, vista e ar fresco para os seus ocupantes. Assim, cresce o reconhecimento do papel da janela em prover benefícios de iluminação e ventilação de maneira natural, contribuindo para o aumento da satisfação, saúde e produtividade dos ocupantes da edificação, após muitas tentativas de se utilizar ventilação mecânica e luz artificial.

Segundo Braga (2007), apenas 5% da potência elétrica consumida por uma lâmpada incandescente é convertida em luz visível; os 95% restantes são dissipados em forma de calor, o que caracteriza um dispositivo extremamente ineficiente, sob o ponto de vista energético. O mesmo autor também informa que, segundo a Sage Electronics, que seria possível dotar uma casa de janelas eletrocromáticas por aproximadamente o mesmo valor gasto com uma única lâmpada de 75 Watts.

Urge a necessidade de melhoramentos no desempenho energético dos edifícios, de projetos de alto-desempenho direcionados à produção de prédios energeticamente eficientes, fornecendo conforto térmico aos usuários; econômicos em longo prazo, e que use recursos de baixo impacto ambiental (CARMODY; SELKOWITZ; HESCHONG, 2004). Desse modo, cresce o interesse no

desenvolvimento de novos materiais, sólidos ou géis, para utilização como eletrólitos, com os quais inéditos sistemas de produção e estocagem de energia poderão inovar as aplicações industriais.

Esses novos condutores iônicos sólidos ou géis possuem aplicações em diversas áreas como: desenvolvimento espacial, novos tipos de memória, arquitetura de computadores, baterias, sensores, janelas eletrocromicas e fotocromicas (DRAGUNSKI, 2003). É imprescindível testar composições que propiciem a obtenção de membranas com boas propriedades óticas, mecânicas, e de adesão em superfícies de vidro e metal. Um destaque especial dentre estes materiais deve ser dado às fontes renováveis de matéria prima.

O Agar, um hidrocolóide extraído de algas marinhas largamente utilizado na indústria alimentícia, é um recurso biodegradável, renovável e com baixíssimo custo de desativação. Entre as suas principais propriedades destacam-se seu alto poder geleificante a baixas concentrações, baixa viscosidade em solução, alta transparência, gel termo-reversível e temperaturas de fusão/geleificação bem definidas, (JANE et al., 1994). Modificações físico-químicas necessitariam ser efetuadas no agar através da adição de plastificante, glicerol, adição de formador de ligações cruzadas, formaldeído, além da adição de uma fonte de prótons, a partir de ácido acético, e de perclorato de lítio, como uma fonte de íons, para promover o desejável aumento na condutividade iônica dos eletrólitos sólidos (RAPHAEL, 2010).

A introdução de nanopartículas de óxidos inorgânicos a eletrólitos poliméricos já é conhecida há alguns anos, embora sempre ligada aos sistemas clássicos de PEO (poli óxido de etileno). Estes eletrólitos poliméricos compósitos assim obtidos são de grande interesse dos pesquisadores por causa de sua importância para o desenvolvimento de baterias de estado sólido (DRAGUNSKI; PAWLICKA, 2002).

Dai et al. (1998) e Wieczorek et al. (1995) em seus artigos científicos revelaram que a adição de nanopartículas de TiO_2 e Al_2O_3 às amostras de eletrólitos poliméricos a base de PEO, promove aumento de condutividade iônica desses materiais, a melhora nas propriedades mecânicas e na estabilidade interfacial anodo-polímero. Para poder ser útil como eletrólito, o polímero deve possuir algumas características como caráter amorfo, capacidade de solvatar íons, baixa temperatura de transição vítrea, estabilidade eletroquímica e dimensional, resistência mecânica e possibilidade de formar filmes finos ou pastilhas.

Estes artigos científicos revelam que a adição de nanopartículas de TiO_2 e Al_2O_3 às amostras de eletrólitos poliméricos a base de PEO promove um aumento de condutividade iônica desses materiais, assim como a melhora das propriedades mecânicas e da estabilidade interfacial ânodo-polímero. As propriedades mecânicas mais importantes decorrem de processos onde há grandes relaxações moleculares como relaxação sob tensão, escoamento sob peso constante e histerese.

Wieczorek et al., (1995) nos dizem que essas condições dependem da temperatura, da capacidade de desenvolver deformações reversíveis pronunciadas, que são maiores em elastômeros, e também da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos, os quais se influenciam mutuamente de modo substancial.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar eletrólitos sólidos a base de Agar, estudar a influência da adição de nanopartículas de NiO na condutividade iônica do eletrólito e a possibilidade de usar o eletrólito num dispositivo eletrocromico.

1.1.2 Objetivos específicos

Para que se consiga alcançar o objetivo geral apresentado acima será necessário que se realize as seguintes etapas:

- (a) Preparação das nanopartículas de NiO ;
- (b) Caracterização das nanopartículas de NiO ;
- (c) Preparação do eletrólito sólido a base de Agar com e sem a adição das nanopartículas de NiO ;
- (d) Caracterização do eletrólito sólido a base de Agar com e sem a adição das nanopartículas de NiO através de diferentes técnicas.

Como forma de dar suporte aos resultados esperados diversas técnicas de análise serão empregadas. Tais técnicas permitirão a comparação de resultados

entre eletrólitos sólidos à base de Agar com a adição de nanopartículas de óxido de níquel e sem a adição das nanopartículas.

Dentre as técnicas de análise disponíveis destacaremos:

- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica com o intuito de estudar a condutividade iônica do eletrólito;
- Caracterização por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para estudar a morfologia dos filmes finos;
- Caracterização por meio da técnica de microscopia de força atômica (AFM) para estudo da rugosidade dos filmes finos;
- Análise por meio da técnica de difração de raios X para determinação o caráter amorfo dos polímeros;
- Caracterização óptica dos filmes poliméricos para estudar a viabilidade de ser usada num dispositivo eletrocromico.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLÍMEROS

Os materiais poliméricos sintéticos fazem parte do cotidiano da espécie humana há menos de dois séculos. Faremos uma breve revisão buscando rever o conhecimento situando-o no tempo. Um polímero é um composto, de elevado peso molecular, que resulta da ligação covalente entre várias moléculas (monômeros) (MORAWETZ, 1987). O conceito de polímeros, ou macromoléculas, como o conhecemos nos nossos dias, começou a ser aceito por volta dos anos 20, do século passado, com o trabalho de Staudinger (1920) em polímeros sintéticos e Svedberg (1930) que ultracentrifugou hemoglobina e com o intuito de caracterizá-las. O arranjo estrutural do PEO e dos poliésteres foi sintetizado e reconhecido pela primeira vez pelo químico Lourenço (1863). O baquelite, fenolformaldeído, a primeira resina sintética, foi preparado pela primeira vez no início do século XX por Baekland (1913), desde então, tendo sido largamente utilizada em produtos variados e distintos.

Durante eras a espécie humana sobreviveu modificando os materiais que necessitava de forma totalmente empírica, até que, com a invenção do microscópio no século XIX, tornou-se possível observar a microestrutura do material, suas transformações, e embasar teorias, à medida que se efetuava a adequação deste material à necessidade de uso.

Conde (2011) nos diz que combinando adequadamente propriedades, que numa análise primeira seriam incompatíveis, obteríamos os materiais denominados de compósitos, cujo comportamento estrutural, sob condições específicas de uso, é melhor do que o dos componentes isolados. Também segundo o mesmo autor, nanocompósitos podem ser obtidos dispersando-se nanopartículas em uma matriz. Ressaltando-se aqui a importância dos nanocompósitos cuja matriz de dispersão é polimérica, a qual não apresenta os inconvenientes das matrizes líquidas, isto é, não sofrem expansão em condições de uso e também não reagem com os materiais dos

eletrodos; nem o principal inconveniente das matrizes sólidas que é a impossibilidade de moldar superfícies não planas.

2.1.1. Polímeros condutores de íons

No decorrer de nossa recente história com os polímeros concentramos nossa atenção sobre o caráter isolante dos materiais poliméricos e na versatilidade de suas propriedades mecânicas (SILVA; CALIMAN; SILVA, 2005). Essa situação foi alterada quando, no final dos anos 70 do século passado, foram encontradas nestes materiais algumas propriedades com elevado interesse para aplicação na indústria e tecnologia, como a possibilidade de conduzir íons (WRIGHT, 1975; MAGISTIS; SINCH, 1992).

Fenton, Parker e Wright (1973, v. 14, p. 589) apresentaram estudos que demonstravam a formação de complexo semi-cristalinos a partir de sais alcalinos e poli (óxido de etileno) – PEO. O primeiro trabalho sobre a condutividade iônica em sistemas complexos de poli (óxido de etileno) – PEO remonta ao ano de 1975 sendo um marco inicial das pesquisas no campo dos eletrólitos sólidos poliméricos (WRIGHT, 1975). Em 1977 constatou-se que matrizes de poli(acetileno) tratadas com ácidos e, ou, bases de Lewis tinham sua condutividade iônica alterada em até dez ordens de grandeza. Foi possível atingir valores de condutividade próximos a condutividade do cobre metálico (cerca de 10^6 S.cm^{-1}) (CHIANG et al., 1977).

Nas últimas duas décadas, os eletrólitos poliméricos têm atraído interesses especiais, decorrentes de algumas de suas características: são leves, flexíveis e robustos; são obtidos na forma de filmes finos ou ultra finos, fibras ou mesmo como cristais líquidos; são facilmente transformados; as suas propriedades físicas podem ser controladas num amplo intervalo, através de apropriadas modificações químicas (SILVA; BARBOSA; RODRIGUES, 2009).

Khiar, Puteh e Arof (2006) combinaram as vantagens dos componentes orgânicos e inorgânicos obtendo dispositivos com aplicações abrangentes, materiais poliméricos multifuncionais com características diversas e materiais híbridos orgânicos e inorgânicos contendo polímeros.

Os novos polímeros também podem apresentar comportamentos elétrico, óptico e magnético semelhante aos metais e semicondutores inorgânicos, apresentando, ao mesmo tempo propriedades mecânicas aliadas a capacidade de processabilidade dos polímeros convencionais (SILVA; CALIMAN; SILVA., 2005).

2.2 ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

Conde (2011), nos diz que os eletrólitos poliméricos são materiais condutores iônicos formados pela dissolução de um sal numa matriz polimérica constituída por heteroátomos, geralmente N ou O, capazes de coordenar íons. Devido à possibilidade de ocorrer entrelaçamento e ligações cruzadas entre as cadeias, os polímeros amorfos de elevado peso molecular a temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea (T_g), apresentam geralmente propriedades macroscópicas semelhantes às de um sólido.

Em nível atômico os movimentos das cadeias poliméricas não são muito diferentes das de um líquido convencional, uma vez que ocorrem processos de relaxação locais que proporcionam graus de liberdade semelhantes aos de um líquido. Assim, a flexibilidade inerente aos eletrólitos poliméricos permite-lhes manterem bom contato interfacial com os eletrodos, mesmo quando ocorrem alterações de volume associadas aos processos de carga e descarga das células (GRAY, 1997; VINCENT, 1990).

Barbosa (2010) nos diz que, em decorrência da possibilidade de ocorrer o entrelaçamento da cadeia, e, ligações cruzadas entre as cadeias, os polímeros amorfos de elevado peso molecular, à temperaturas superiores a temperatura de transição vítrea, apresentam geralmente propriedades macroscópicas semelhantes às de um sólido.

Barbosa (2010) nos diz que os eletrólitos sólidos são passíveis de utilização numa vasta gama de temperaturas operacionais sem que se verifique os problemas de extravasamento, de vaporização, ou de reação eletrólito/eletrodo dos eletrólitos líquidos. O mesmo pesquisador nos afirma que, por possibilitar produzir dispositivos com arquiteturas inovadoras, de baixo custo e com elevada estabilidade química, os sistemas de eletrólitos poliméricos são uma alternativa promissora para a substituição dos sistemas de eletrólitos sólidos não poliméricos e de eletrólitos líquidos utilizados em baterias, sensores e dispositivos eletrocromicos.

Polímeros amorfos, de elevado peso molecular, apresentam propriedades macroscópicas semelhantes às de um sólido, em decorrência da possibilidade de

ocorrer o desejável entrelaçamento e ligações cruzadas entre as cadeias (PYUN; MATYJASZEWSKI, 2001).

A condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos varia entre 10^{-3} e 10^{-4} Scm^{-1} para temperaturas na ordem dos 100°C e decresce valores entre 10^{-5} e 10^{-6} Scm^{-1} à temperatura ambiente (GRAY, 1991).

Dragunski (2003), nos informa que obter eletrólitos poliméricos com a desejável condutibilidade implica na necessidade de utilizar estruturas que melhorem a mobilidade e a concentração dos portadores de cargas (elétrons ou íons), facilitando as trocas iônicas e, ou, protônicas, através da introdução de sais inorgânicos como o LiClO_4 (ou outros sais de lítio), por exemplo, ou a adição de ácidos, como fornecedores de prótons (H^+). Inicialmente faremos uma breve revisão sobre adições protônicas, para posteriormente nos dedicarmos às adições de sais fornecedores de íons.

Em um dispositivo eletroquímico o eletrólito polimérico desempenha três papéis importantes: separador, condutor iônico e material aderente, assegurando um bom contato entre o reservatório de íons e a camada eletrocromica (SCROSATI; VINCENT, 2000; AGRAWAL; PANDEY, 2008).

2.3 ESTRUTURA E MORFOLOGIA

Um polímero apresenta estrutura mais complicada que a estrutura de materiais sólidos ou líquidos constituídos por pequenas moléculas. Técnicas experimentais permitem compreender o comportamento dos polímeros, relacionando as suas propriedades com a sua estrutura.

Muitos polímeros apresentam fases cristalinas onde as cadeias do polímero estão ordenadas de forma regular e fases amorfas onde as cadeias poliméricas estão orientadas aleatoriamente, sem regularidades na sua estrutura. Não existem polímeros completamente cristalinos, mas sim polímeros semicristalinos com um determinado grau de cristalinidade como o PEO.

Podemos recorrer a técnicas experimentais, como a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a difração de raios X (XRD) para detectar a cristalinidade de um polímero. O grau de cristalinidade do polímero pode ser determinado pelo cálculo da área situada entre a linha de base e a curva de fusão da amostra estudada em análises de DSC, enquanto que os estudos de XRD de polímeros

semicristalinos mostram geralmente padrões regulares e bem definidos, característicos de estruturas cristalinas lado a lado com padrões pouco definidos, típicos em estruturas amorfas (COWIE, 1994).

Em eletrólitos poliméricos baseados em PEO ou outros polímeros semicristalinos, é comum assistir-se à formação de regiões cristalinas, sendo os SPEs considerados sistemas de duas fases: uma fase cristalina e uma fase “líquida superarrefecida”. As entidades morfológicas formadas são estruturas regulares com simetria circular, designadas de esferulites (GRAY, 1991).

Yang et al, (1988) realizaram estudos de SPEs com a mesma composição polímero-sal, mas com diferentes tratamentos térmicos, tendo concluído que as propriedades físicas destes materiais dependem, em grande parte, da história térmica dos mesmos.

Barbosa (2010) nos informa que a natureza do solvente, a velocidade de remoção do solvente e a presença de quantidades residuais de solvente que poderão atuar como plastificante ou como centros de nucleação poderão afetar a morfologia dos materiais, nomeadamente na formação de cristais em polímeros semicristalinos.

A consistência dos métodos de preparação de EPSs, permitirá uma boa reprodutibilidade das propriedades dos materiais preparados.

O método de deposição é a técnica mais utilizada na preparação de eletrólitos poliméricos. Gray e os seus colaboradores desenvolveram a técnica de prensagem com o objetivo de eliminar os efeitos do solvente nos filmes de SPEs.

A presença de impurezas pode também alterar a morfologia dos eletrólitos poliméricos, em particular a distribuição de material entre a fase cristalina e a fase amorfa, refletindo-se posteriormente nos valores de condutividade iônica (GRAY, 1991). Muitos dos materiais utilizados na preparação de eletrólitos poliméricos são higroscópicos, sendo, por isso, bastante difícil evitar a sua contaminação pela água, bem como desenvolver processos totalmente eficazes para a sua completa remoção. Tazela et al. (1981) e Lauenstein; Johansson; Tegenfeldth (1994) nos dizem que a presença de água nos SPEs pode levar a uma competição entre as moléculas de água e os centros coordenadores do polímero na formação de complexos com o sal. Estudaram a influência da presença de água na morfologia e nas propriedades eletroquímicas dos eletrólitos poliméricos.

Weston e Steele (1982) verificaram que a presença de pequenas quantidades de água no solvente utilizado na preparação de filmes do sistema $\text{PEO}_n\text{LiBF}_4$ originou eletrólitos mais amorfos e condutores do que filmes preparados sob condições anidras. Tanzella et al (1981, p.681), demonstraram igualmente um aumento dos valores de condutividade iônica de SPEs expostos à atmosfera exterior. Lauenstein; Johansson; Tegenfeldth (1994), estudaram os efeitos da presença de água em complexos $\text{M}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{PEO}_n$, em que $\text{M} = \text{Pb}^{2+}$ e Zn^{2+} , verificando que as moléculas de água provocavam um aumento da condutividade iônica e uma diminuição do grau de cristalinidade das amostras estudadas. De acordo com estes autores, as moléculas de água provocam uma diminuição da intensidade de interação entre o cátion e o oxigênio da cadeia polimérica e um aumento da dissociação do sal, originando assim um aumento do número de espécies iônicas que contribuem para o aumento da condutividade iônica. Estes autores verificaram ainda que a diminuição do grau de cristalinidade está associada com a capacidade do cátion hidratado coordenar maior número de oxigênios do polímero do que o cátion “livre”. Esta diminuição da cristalinidade poderá também explicar o aumento da condutividade iônica, uma vez que o transporte de carga ocorre preferencialmente na fase amorfa do material.

2.4 ADIÇÃO DE FONTE DE PRÓTONS

Eletrólitos poliméricos géis aquosos e não aquosos foram os primeiros materiais estudados na área de eletrólitos poliméricos. Estudos de condutividade iônica realizados por Kadir et al. (2009); Kadir et al. (2010), nas últimas décadas com eletrólitos protônicos de PEO/quitossana plastificados com sulfeto de etileno (ES) dopados com nitrato de amônia (NH_4NO_3) apresentaram valores para condutividade iônica da ordem de 10^{-4} S/cm em temperatura ambiente. Os mesmos autores realizaram estudos de condutividade iônica em eletrólitos poliméricos a base de poli(álcool vinílico), PVA)/quitossana plastificados e sua aplicação em baterias de prótons.

Glatzhofer et al. (2005) relataram estudos de eletrólitos poliméricos a base de poli(etilenoimina), PEI em sistemas de ácidos clorídrico e fosfórico por ligações cruzadas com valores de condutividade iônica da ordem de 10^{-7} S/cm para o sistema em ácido clorídrico a 110 °C e 10^{-2} S/cm para o sistema de ácido fosfórico a 150 °C.

Estudos de condutividade do eletrólito polimérico gel líquido a base de quitosana com nitrato de amônia e ácido acético para aplicação em baterias foram realizados por Jamaludin e Mohamad (2010). Já Gao, Qifengtian e Lian (2010) desenvolveram um eletrólito polimérico protônico com acetato de polivinila – PVA como matriz e uma mistura de $H_3PW_{12}O_{40}$ (PWA) e $H_4SW_{12}O_{40}$ (SWA) e discutiram a alta condutividade e estabilidade deste material e sua aplicação em capacitores eletroquímicos. As propriedades térmicas e elétricas dos eletrólitos poliméricos a base de quitosana com acetato de amônia (CH_3COONH_4) foram estudadas por Du et al. (2009). Aslan, Çelik e Bozkurt (2009) estudaram as propriedades de condução protônica na membrana a base de Poli(vinil ácido fosfórico), PVPA, enxertado com Poli(glucidyl metacrilato), PGMA, através de técnicas de FT-IR, espectroscopia de RMN do 1H , análises térmicas (DSC e TGA) e espectroscopia de impedância. Já Missan e Sekhon (2009) estudaram as propriedades do transporte iônico por FT-IR, RMN, viscosidade e pH do eletrólito protônico gel contendo ácido dicarboxílico alifático gelificado com Poli(fluoreto vinilideno hexafluoropropileno). Ng e Mohamad (2008) estudaram o efeito da temperatura na performance da bateria de próton com eletrólito polimérico a base de quitosana com nitrato de amônia, plastificado com carbonato de etileno em solução de ácido acético.

Majid e Arof (2007) relataram medidas de condutividade e constante dielétrica do eletrólito protônico a base de quitosana com ácido fosfórico e compósitos de quitosana. Caracterizações elétricas térmicas e estruturais do eletrólito gel polimérico de PVA:DMSO: NH_4SCN foram realizadas por Awadhia e Agrawal (2007) concluindo que a condutividade em função da temperatura reflete um comportamento do tipo VTF (Vogel-Tammam-Fulcher).

Pesquisas realizadas por Wieczorex e seus colaboradores sobre eletrólitos poliméricos géis com base no poli(óxido de etileno), PEO, com diferentes sais inorgânicos e adição de nanopartículas de óxidos inorgânicos tiveram como objetivo otimizar a condutividade dos eletrólitos (PRZYLUSKU; WIECZOREX, 1989; WIECZOREX; SIEKIERSKI, 1994; WIECZOREX et al., 1998; SIEKIERSKI, WIECZOREK; PRZYLUSKU, 1998); (WIECZOREX; STEVENS; PRZYLUSKU, 1996; WIECZOREX et al., 1994; PLOCHARSKI; WIECZOREK; PRZYLUSKU, 1989).

Estes eletrólitos poliméricos géis baseados no PEO, com diferentes sais inorgânicos e adição de nanopartículas de óxidos inorgânicos são chamados

eletrólitos poliméricos compósitos e são de crucial importância para o desenvolvimento de baterias do estado sólido.

Przyluski, Poltarzewski e Wieczorek (1997) e Wieczorek e Stevens (1997) estudaram intensamente a dinâmica da condução protônica, relatando medidas de condutividade, análise térmica (DSC) e espectroscopia de infra-vermelho em hidrogel de poli(acrilonitrila) com H_3PO_4 e H_2SO_4 discutindo a influência da concentração do ácido e água no mecanismo de transporte do próton. Wieczorek et al. (2001) discutiram o efeito do solvente nas propriedades físico-químicas do eletrólito gel condutor não aquoso. Chung et al. (2003) fazendo uso da ressonância magnética nuclear (NMR) sob gradiente de campo pulsado (PFG-NMR), estudaram o efeito da mobilidade das espécies de fósforo, sobre a mobilidade protônica em eletrólitos géis a base de metilmetacrilato e matrizes poliméricas de glicidil metacrilato contendo H_3PO_4 deuterado e plastificado por carbonato de propileno, dimetilacetamida e dimetilformamida (DMF). Medidas de condutividade elétrica, viscosidade, ^2H e ^{31}P PFG-NMR, no eletrólito gel formado por ácido fosfórico deuterado dissolvido em DMF e poli(glicidil metacrilato) (PGMA) foram realizadas por Jeffrey et al (1999) e Jeffrey, Zukowska e Stevens (2003).

Eletrólitos géis não aquosos formados por óxido de polietileno modificado com poli(metacrilato) (PEO-PMA) plastificado com poli(etileno glicol)-dimetil éter (PEGDE) e contendo H_3PO_4 foram estudados por Qiao et al. (2003) que determinaram medidas de condutividade, espectroscopia no infra-vermelho (FTIR) e análises térmicas (DSC). Qiao e seus colaboradores identificaram interação protônica entre o ácido, a matriz PEO-PMA e o plastificante aprisionado no gel.

Morita et al. (2007) realizaram medidas de condutividade e examinaram o comportamento capacitivo do eletrólito gel não aquoso constituído por poli(fluoreto vinilideno hexafluoropropileno) (PVDF-HFP) hidratado com soluções de DMF contendo ácido fosfórico ou ácido trifluoro metassulfônico. Selvasekarapandian et al. (2005) realizaram estudos de RNM do estado sólido do ^1H , medidas de difração de raios X, análise de DSC e medidas de condutividade iônica em eletrólitos poliméricos protônicos a base de PVA/acetato de amônia. Os pesquisadores acima investigaram o mecanismo de condução protônica deste eletrólito concluindo que o transporte neste material deve ao íon NH_4^+ e a condutividade iônica que aumenta com o aumento na quantidade de sal ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) até um limite de 12,5 mol%.

2.5 ADIÇÃO DE FONTE DE LÍTIO

A importância das propriedades de transporte e condução dos íons nos eletrólitos géis poliméricos foi objeto de revisão sobre difusão em sistemas poliméricos publicada por Waderhaug, Soderman e Topgard (2010).

Hirankumar et al. (2006) estudaram o efeito da concentração do sal na condutividade iônica do eletrólito. Os estudos mostraram que, após atingido um máximo de condutibilidade iônica, o excesso de sal forma agregados iônicos que diminuem a condutividade em decorrência do aumento de viscosidade e da temperatura de transição vítrea do polímero. De acordo com Kelly, Owen e Steel (1985) e a enciclopédia The Merck Index (2001), a natureza do sal também influencia a condutividade iônica dos eletrólitos. Estudando sais de lítio eles verificaram que sais de lítio com ânions de grande volume e com baixas energias reticulares como LiClO_4 , LiBF_4 , dentre outros levam a altas condutividades, quando comparados com os sais de haletos LiCl , LiBr , que possuem maior energia reticular.

Como exemplo os autores citaram o LiBF_4 que apresenta uma energia reticular de 699 kJ/mol e apresenta uma alta condutividade, comparada com o LiSCN que apresenta uma energia reticular de 807 kJ/mol. Também constataram que sais com energias reticulares semelhantes apresentam condutividades também semelhantes. Blonsky et al. (1986) conclui que a explicação mais aceita para a solvatação dos sais por marizes poliméricas seria que os cátions formados na dissociação do sal coordenam-se com átomos doadores de elétrons, como os oxigênios presentes nas cadeias poliméricas.

2.5.1 A Influência dos Sais

A preparação de eletrólitos poliméricos apresenta como critério a formação de complexos íon-polímero estáveis. Para que um sal seja solúvel num solvente, neste caso numa matriz polimérica, é necessário que as variações de entalpia e entropia conduzam a uma redução da energia livre de Gibbs do sistema (equação 1.1.). Isto só será possível quando a energia de interação entre as espécies iônicas

e os grupos coordenadores da cadeia polimérica compensar a perda da energia de rede do sal (RATNER; SHRIVER, 1988).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

A equação acima nos diz que durante o processo de dissolução de um sal num polímero, é necessário considerar as variações de entropia, ΔS , e de entalpia, ΔH , do sistema. O segundo termo da equação considera que a variação global de entropia se deve principalmente a dois fatores: o primeiro, relaciona-se com o desordenamento dos íons devido à quebra das ligações íon-íon da rede cristalina ($\Delta S > 0$) e o segundo, relaciona-se com o aumento da rigidez das cadeias do polímero ($\Delta S < 0$) devido à coordenação dos íons (GRAY, 1997; BRUCE, 1995).

A variação da entropia global do sistema pode assim ser positiva ou negativa, sendo que, em eletrólitos poliméricos é comum à diminuição da entropia resultante da organização das cadeias poliméricas ser superior ao aumento da entropia resultante de uma maior desordem dos íons.

Esta situação será mais frequente ocorrer em eletrólitos poliméricos do que em solventes de baixo peso molecular, dado que a perda de entropia é maior para sistemas constituídos por cadeias poliméricas.

De acordo com a equação e se $\Delta S < 0$, a dissolução do sal só pode ocorrer espontaneamente se $\Delta H < 0$ e com valor absoluto superior ao termo $T\Delta S$. À medida que a temperatura do sistema aumenta, o valor do termo $T\Delta S$ também aumenta em termos absolutos, sendo possível prever o valor da temperatura a que corresponde $\Delta G > 0$.

Bruce (1995), Gray (1997) e Metha (1992) estudaram esta situação que corresponde a precipitação do sal. Assim, a temperaturas mais elevadas a variação de entropia global em diferentes sistemas polímero-sal assume especial importância, sendo menos significativa que a contribuição da variação da entalpia a temperaturas próximas da temperatura ambiente. Isto significa que as variações de entropia individuais do sal e do polímero são menos susceptíveis a variações entre sistemas diferentes do que as variações de entalpia individuais.

Na realidade, os fatores que condicionam a dissolução de um sal numa matriz polimérica estão relacionados com a energia da rede cristalina do sal ($\Delta H > 0$) e a energia de solvatação dos cátions pelas cadeias do polímero ($\Delta H < 0$).

A energia da rede cristalina do sal depende do sal escolhido para a formação do complexo polímero-sal, sendo tanto maior quanto maior a carga e menor o raio dos íons presentes no meio.

Gray (1997), nos diz que apesar de se considerar que a energia da rede cristalina do sal é o fator que mais influencia a dissolução do sal na matriz polimérica, a variação da entalpia depende também, em grande parte, da energia da ligação coordenada entre cátions e os centros de coordenação do polímero.

Em solventes poliméricos e apróticos (acetonitrilo, tetrahidrofurano, etc) os ânions são pouco solvatados, ao contrário do que acontece em água ou outros solventes nos quais existem ligações de hidrogênio. Quando se dissolvem sais em matrizes poliméricas os ânions são mais estabilizados por atração pelos cátions, do que por interação com as cadeias do polímero. Barbosa (2010) nos diz que a entalpia de solvatação de um sal num polímero depende da força da ligação estabelecida entre os cátions e os grupos de coordenação no polímero.

Uma vez que o processo de dissolução do sal num polímero ocorre num meio aprótico, as interações eletrostáticas entre cátions e ânions após a dissolução poderão persistir e levar à formação de aglomerados de pares iônicos.

Papke et al. (1981) e Pearson (1963) realizaram estudos para compreender tanto as interações entre os íons e o polímero hospedeiro como também entre cátions e ânions e, sobretudo, de que forma estas interações eletrostáticas afetarão a mobilidade das cadeias poliméricas e o transporte iônico em eletrólitos poliméricos. Como já foi referido anteriormente, a entalpia de solvatação de um sal num solvente polimérico depende da interação cátion-polímero. Assim, a solubilidade de um sal pode ser discutida em termos de interações ácido-base entre as moléculas de solvente e do soluto, sendo o solvente classificado como duro ou macio. Em 1963, Pearson (1963) propôs a teoria ácido-base duro/macio (HSAB - "hard/soft acids and bases") como forma de classificar a intensidade das interações entre os cátions e os centros de coordenação no polímero e prever a estabilidade de soluções sal-polímero, ou seja, de complexos formados por ácidos e bases de Lewis. De acordo com esta teoria, bases duras são moléculas que possuem átomos doadores de elétrons e de elevada eletronegatividade, como por exemplo, os éteres e algumas aminas, enquanto que bases macias são moléculas que possuem átomos mais polarizáveis, como por exemplo os tio-éteres. Assim, o PEO e o PEI podem ser considerados moléculas polibásicas duras.

Cátions pequenos sem elétrons de valência, com baixa polarizabilidade são considerados ácidos duros, como por exemplo, cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Ácidos macios são cátions com grande raio atômico e que possuem alguns elétrons na camada de valência, sendo por isso, mais polarizáveis que os ácidos duros, por exemplo, Hg^{2+} (GRAY, 1997).

Gray (1997), também observou que os complexos mais estáveis formam-se pelas reações de ácidos duros com bases duras ou de ácido macios com bases macias. Assim, a interação entre os poliéteres, vulgarmente estudados como matrizes de SPEs, será mais forte para cátions como Li^+ , Na^+ ou Ca^{2+} . No que concerne aos cátions que constituem os complexos, estes podem ser ordenados de acordo com a sua dureza: Mg^{2+} , $\text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+$, $\text{Na}^+ > \text{Ni}^{2+}$, Cu^{2+} , $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, Ag^+ , Hg^{2+} , sendo Mg^{2+} , Ca^{2+} e Li^+ , os cátions que irão formar complexos mais fortes com o PEO (VINCENT, 1990).

As interações entre ácidos macios como Ag^+ e Hg^{2+} e o PEO serão fracas, pelo que formarão complexos relativamente instáveis (GRAY, 1997). Deve, no entanto, realçar-se o fato de que apesar da formação de um complexo (ou seja, dissolução do sal) entre o PEO e ácidos duros ser um processo bastante favorável, o complexo formado pode ser tão estável que resulte na baixa mobilidade dos cátions no solvente polimérico, e, conseqüentemente, em baixos valores de condutividade iônica. Medidas de número de transferência demonstraram que os íons Mg^{2+} quando complexados com PEO são praticamente imóveis em solução, ao contrário dos íons Hg^{2+} que apresentam mobilidade quando dissolvidos (GRAY, 1991).

É necessário encontrar um compromisso entre a formação de complexos sal-polímero e os seus efeitos em termos de mobilidade catiônica. Bruce, Krok e Vincent (1988), sugeriram que as interações duro-macio entre o polímero e o sal favorecem transferências de cátions mais rápidas entre os centros coordenadores do polímero, aumentando assim a condutividade iônica.

As propriedades de solvatação do PEO são semelhantes às da água, dado que, as moléculas de água e de éter têm semelhantes polarizabilidades e poder doador de elétrons. No entanto, e ao contrário das moléculas de água, os éteres não são capazes de solvatar ânions.

Por este motivo, os ânions têm um papel determinante na formação de eletrólitos poliméricos baseados em poliéteres (GRAY; ARMAND, 2000). Como já

foi referido anteriormente, a maioria dos ânions são desestabilizados quando passam de meios polares práticos para meios menos polares, como é o caso dos solventes poliméricos.

Nestes meios pouco polares a estabilidade dos ânions depende, em grande parte, da dispersão de carga. Assim, ânions volumosos capazes de deslocar a carga requerem menor solvatação, sendo, por isso, mais facilmente estabilizados.

Como exemplo, podemos mencionar os ânions I^- (base macia) ou o $CF_3SO_3^-$ (base dura). Os ânions mais apropriados para a preparação de eletrólitos poliméricos baseados em poliéteres estão representados a seguir por ordem crescente de estabilidade: $F^- \ll Cl^- < I^- \sim SCN^- < ClO_4^- \sim CF_3SO_3^- < BF_4^- \sim AsF_6^-$

Os sais formados por ânions poliatômicos monovalentes como $LiCF_3SO_3$ e $LiClO_4$ são facilmente solubilizados em poliéteres. Estes sais possuem baixas energias da rede cristalina.

Sais contendo ânions monoatômicos poderão também ser solúveis em poliéteres se contiverem ânions volumosos e polarizáveis, como é caso dos íons I^- e Br^- . Ao contrário do que acontece quando solubilizados em água, os fluoretos são insolúveis em poliéteres. Sais formados por cátions e ânions macios, como é o caso do AgI, não são complexados pelos átomos de oxigênio dos grupos éter, não sendo, por isso, solúveis em poliéteres. No entanto, em sais formados por um cátion macio como o Ag^+ e um ânion duro como o $CF_3SO_3^-$, haverá competição pelo cátion entre o ânion e os oxigênios dos grupos éter (GRAY, 1997). Apesar de ser difícil prever quais os sais mais indicados para a formação de complexo íon-polímero a partir apenas da teoria “HSAB”, esta é bastante útil, no sentido em que nos fornece uma boa indicação da estabilidade do complexo formado.

Vários ânions têm sido estudados para posterior aplicação em eletrólitos poliméricos, sendo os mais comuns: ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$, BPh_4^- , AsF_6^- , PF_6^- e SCN^- .

Os sais com cátions de lítio têm sido estudados e caracterizados por diversos grupos de investigação devidos às suas potenciais aplicações em diversos dispositivos eletroquímicos.

Um dos métodos discutidos neste trabalho, para reduzir a cristalinidade das matrizes poliméricas e aumentar a condutividade iônica dos SPEs, baseia-se na modificação da estrutura do polímero hospedeiro.

Uma outra metodologia seguida pelos investigadores, para obterem SPEs que apresentem propriedades eletroquímicas e mecânicas adequadas a diversas

aplicações comerciais, consiste na preparação de sistemas polímero-sal plasticizados, em que o soluto atua como o componente plasticizante. Diversos grupos de investigação têm apostado em desenvolver uma nova geração de ânions de forma a que, por um lado, aumentem a condutividade iônica dos SPEs, e, por outro, apresentem boa estabilidade química, eletroquímica e térmica. Ânions como LiTFSI e LiBETI, pelo fato de possuírem moléculas mecanicamente flexíveis, elevada eletronegatividade e uma boa deslocalização de carga, têm um efeito plasticizante nos eletrólitos poliméricos. Isto significa que a introdução de sais plasticizantes nas matrizes poliméricas conduz a um aumento da mobilidade das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, a uma diminuição da temperatura de transição vítrea, T_g , bem como ao aumento da condutividade iônica (GRAY, 1991).

2.6 PLASTIFICANTES

Outra forma de melhorar a condutividade nos eletrólitos poliméricos é a utilização de substâncias plastificantes como o glicerol, sorbitol, etileno glicol entre outras, que aumentam a mobilidade dos portadores de carga no polímero, diminuindo a temperatura de transição vítrea (T_g). O plastificante também facilita a movimentação entre as cadeias do polímero e a separação de cargas diminuindo a possibilidade de formação de pares iônicos o que poderia prejudicar a condutividade iônica do eletrólito (DRAGUNSKI, 2003).

O comportamento da condutividade iônica das amostras em função da temperatura é uma das propriedades mais citadas para eletrólitos poliméricos, assim sendo, quando a movimentação dos íons não resulta da movimentação da cadeia polimérica, significa que estes íons saltam de um sítio de solvatação para outro e o comportamento da condutividade em função da temperatura é do tipo Arrhenius e sua representação matemática se faz pela equação:

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

Onde E_a é a energia de ativação, A é um fator pré-exponencial e constante R é a constante de gases ideais (8,31441 J/mol.K). Magistis et al. (2000), Cohen e Turbull (1959) afirmam que quando o transporte de íons ocorre com o auxílio de movimentos da cadeia polimérica da matriz onde o sal é dissolvido há um

comportamento do tipo VTF (Veogel-Tammam-Fulcher), ou WLF (Williams-Landel-Ferry) citada por Adam e Gibbs (1965). Goulart, Lemes e Paoli (1996) propuseram, para sistemas com diferentes concentrações de sais reticulados ou não e, com diferentes sais, a equação:

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

Esta equação para o comportamento VTF foi originalmente desenvolvida para descrever a viscosidade de líquidos super resfriados, sendo utilizada sob considerações bem restritivas. Segundo Scrosati e Vincent, (2000) podemos dividir os eletrólitos poliméricos em cinco classes:

Classe 1 – complexos macromoleculares amorfos, geralmente baseados em polímeros hospedeiros. O termo eletrólito polimérico é, normalmente, associado a esta definição.

Classe 2 – sistemas plasticizados, em que pequenas quantidades de um líquido de baixo peso molecular são adicionadas a eletrólitos poliméricos de classe 1, com o objetivo de aumentar a sua condutividade.

Classe 3 – eletrólitos gel, formados pela incorporação da solução de eletrólito não aquosa num material polimérico inativo, de forma a aumentar estabilidade mecânica do eletrólito.

Classe 4 – borrachas iônicas são formados por polímeros de elevado peso molecular dissolvidos numa mistura de sais fundidos de baixa temperatura.

Classe 5 – compósitos, baseados na adição de nanopartículas cerâmicas ao eletrólito polimérico. Apesar destes materiais apresentarem melhorias em termos das suas propriedades mecânicas e estabilidade interfacial relativamente aos restantes eletrólitos poliméricos, os seus valores de condutividade iônica à temperatura ambiente são ainda baixos para possíveis aplicações comerciais.

Os eletrólitos poliméricos de Classe 1 são também frequentemente designados de eletrólitos poliméricos sólidos ou “solvent-free solid polymer electrolytes”, SPE, caracterizados pelo fato de serem desprovidos de solvente, conferindo-lhes características únicas muito importantes na sua aplicação em dispositivos comerciais. As propriedades demonstradas pelos SPE lhes conferem vantagens em termos da sua aplicação comercial em relação aos eletrólitos convencionais, os resultados de condutividade iônica obtidos à temperatura

ambiente são ainda relativamente modestos. Muitos investigadores têm direcionado os seus estudos no desenvolvimento de eletrólitos poliméricos de Classe 3.

Estes eletrólitos são materiais cujo desenvolvimento e aplicação comercial aumentaram significativamente nos últimos anos, muito devido aos elevados valores de condutividade iônica apresentados por estes materiais, (FEUILLADE; PERCHE, 1975).

2.7 GERADORES DE LIGAÇÕES CRUZADAS

Dragunski e Pawlicka (2002) estudaram as alterações das propriedades físicas e químicas dos polímeros naturais e a melhoria das suas características funcionais, seja por processos físicos, como a plastificação, a esterificação, a enxertia e as reações de reticulação objetivando encontrar composições que proporcionassem a obtenção de membranas com boas propriedades ópticas, mecânicas, como de adesão às superfícies dos substratos de vidro e metal.

Yonghao et al. (2010) nos afirma que as cadeias poliméricas são interligadas através de ligações cruzadas em nível microscópico por ligações químicas. O grau de intumescimento dos géis depende da densidade de ligações cruzadas, isto é, do grau de fechamento do retículo, e constitui a base para a determinação do tamanho médio dos segmentos entre os pontos de cruzamento de cadeias, o chamado M_c . A relação de Flory-Rehner é uma das mais empregadas em estudos dessa natureza e origina-se da combinação da teoria de Flory-Huggins para misturas polímero-solvente com a teoria da mecânica estatística para a variação da energia livre provocada pelo intumescimento.

Os parâmetros de solubilidade (δ) e de interação polímero – solvente (χ) são variáveis termodinâmicas de especial interesse na caracterização de sistemas poliméricos tendo em vista que o seu conhecimento permite a determinação da densidade de ligações cruzadas (v) em redes poliméricas simples ou interpenetrantes (AKCELRUD, 2007).

A teoria de Flory-Rehner relaciona a densidade de ligações cruzadas com o intumescimento (%S), pois, quanto menor a densidade de ligações cruzadas, maior será o %S. Senna (2011), nos informa que isso ocorre devido o afastamento das cadeias poliméricas, quanto menor for a quantidade de ligações cruzadas em uma rede polimérica, mais as cadeias poliméricas poderão afastar-se uma das outras.

Consequentemente a quantidade de solvente entre as cadeias poliméricas será maior.

É possível obter um material altamente entrecruzado a partir da utilização de excesso de agente reticulante, provocando o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido de formação de novos produtos. Os experimentos de Senna et al. (2012) nos dizem que o deslocamento da reação no sentido direto do emprego de excesso de agente de reticulação proporciona a formação de um material altamente entrecruzado.

Especificamente para melhorar as propriedades funcionais dos géis devem ser adicionados agentes de reticulação como formaldeído, glutaraldeído ou glicolal (RAPHAEL, 2010). Mattos (2011) nos diz que agentes de reticulação como o formaldeído apresentam grupamento carbonila capaz de interagir com as cadeias proteicas e permitir a formação de ligações cruzadas (cross-linking).

Uma das propriedades mais citadas para eletrólitos sólidos é o comportamento da condutividade iônica das amostras em função da temperatura. Essa dependência fornece informações sobre os mecanismos que governam a condutividade iônica. Quando a movimentação dos íons não resulta do compartilhamento da movimentação da matriz, ou seja, os íons “saltam” de um sítio de solvatação para outro, caracterizando um comportamento da condutividade em função da temperatura do tipo Arrhenius.

2.8 POLÍMEROS NATURAIS

Os polímeros naturais, encontrados de forma abundante na natureza, com sua característica de biocompatibilidade e seu caráter biodegradável, independem da intervenção humana para existir; borracha, celulose, proteínas, polissacarídeos, entre outros, possuem campos de aplicação tão amplos como, cosméticos, fórmulas agroquímicas e perfuração de petróleo. Os polímeros naturais apresentam estruturas mais complexas que os polímeros sintéticos e pesos moleculares relativamente elevados.

Apresentam menor estabilidade à elevação da temperatura e menor tolerância à biodegradação o que lhes confere um caráter mais ecológico (CONDE, 2011).

Nas últimas décadas, e em especial nos últimos anos, é crescente a pressão da sociedade pela utilização, de matéria-prima de fontes renováveis, pelo reaproveitamento dos resíduos da agro-indústria nos processos de produção. As indústrias buscam sua adequação às exigências das novas políticas ambientais que são voltadas à diminuição do impacto da produção sobre o ambiente. Assim, atendendo aos novos preceitos ambientais para a produção, cresce o interesse pelas fontes renováveis de produção e, dentre estas, aquelas baseadas em estruturas de rápido crescimento (MUNRO et al., 1998).

Os polímeros naturais são produzidos por sistemas biológicos, como micro-organismos, plantas e animais podem também ser sintetizados quimicamente a partir de aminoácidos, ou açúcares como os alginatos polissacarídeos, extraídos das paredes celulares de algumas algas (MATTOS, 2011), são solúveis em água e suas propriedades usadas para, emulsificar óleos, estabilizar fórmulas complexas e prolongar a eficácia de agentes ativos, ou até mesmo modificar superfícies. Todos os seres vivos apresentam na sua constituição diversos polímeros naturais; os carboidratos, as proteínas e os ácidos nucleicos, que por si só seriam a máxima expressão de um polímero natural, um polímero que guarda em si toda a codificação de um ser.

2.9 AGAR

O agar, um hidrocolóide extraído de algas marinhas, apresenta alto poder gelificante, elevada resistência do gel a baixas concentrações, baixa viscosidade em solução, alta transparência e temperaturas de fusão/gelificação bem definidas (RAPHAEL, 2010). É uma complexa mistura de polissacarídeos composta por duas frações principais: a agarose, um polímero neutro e a agarpectina, um polímero com carga sulfatada (BASTIOLE, 2000).

O gel de agar tem a interessante propriedade de inibir a liquefação característica que ocorre na ação enzimática de micro organismos. A Fig. 1 apresenta uma representação da estrutura do Agar.

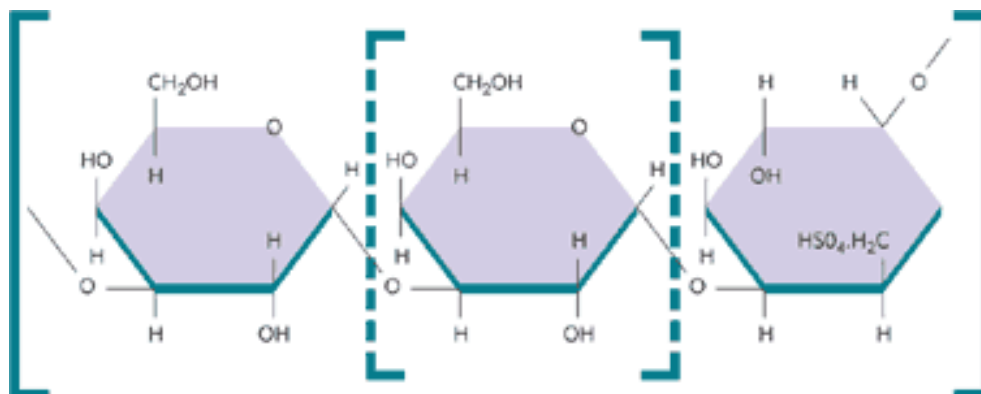


Figura 1 - Estrutura representativa de uma molécula de agar.
 Fonte: <<http://www.agargel.com.br/agar-tec.html>>.

Esta propriedade encontra uma variedade de aplicações nas indústrias médica e farmacêutica onde o agar é utilizado como substrato na preparação de meios de cultura bacteriana em microbiologia, como laxativo e agente terapêutico no tratamento de disfunções digestivas, antibióticos e vitaminas, como agente de suspensão do sulfato de bário em radiologia, como estabilizador de soluções de colesterol e como agente de suspensão em diversos tipos de emulsões.

O agar encontra ainda várias outras aplicações industriais onde o agente geleificante se torna necessário como em próteses dentárias, emulsões fotográficas, diferenciação de proteínas por eletroforese, cromatografia por exclusão de tamanho, moldagem de materiais e meios de cultura de tecidos de plantas em biotecnologia.

Sendo obtido das algas agarófitas, o agar é uma matéria-prima abundante em todo o globo terrestre. Como uma fonte renovável e biodegradável de baixo custo, uniformemente distribuída sobre o globo terrestre e com tecnologia de produção sob domínio público, o Agar apresenta as características ideais para um processo produtivo sustentável. Dentro da mesma família de algas, o agar apresenta características que variam com a espécie. Assim conhecendo a sub-espécie de alga, podemos escolher o tipo de Agar, conforme a temperatura à que o mesmo estará sujeito.

2.10 CONDUTIVIDADE IÔNICA

A condutividade iônica total pode ser definida, de acordo com a equação abaixo, como um somatório extensivo à totalidade de espécies com carga (i) que se possam deslocar, por ação do potencial elétrico ou químico.

Esta grandeza depende não só da mobilidade das espécies moveis, μ_i , como também do número, n_i e da respectiva carga, z_i .

$$\sigma'_{total} = \sum_i \mu_i n_i z_i \quad (1)$$

Os passos do mecanismo de transporte de carga e a identificação das espécies intervenientes são pontos ainda por esclarecer, tal e a complexidade do processo (SILVA, 1996). Reconhece-se que o fenómeno de transporte de carga é devido somente ao movimento de íons ou agregados de íons, e que ocorre exclusivamente na fase amorfa do material. O modo como a condutividade depende da concentração e da natureza do sal é bastante complexo. Os fatores mais importantes são a baixa constante dielétrica do meio e o efeito da composição e da natureza dos sais na morfologia do eletrólito polimérico.

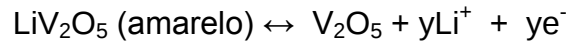
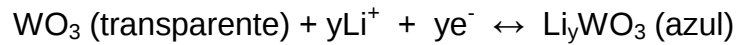
A influência de cada um destes parâmetros experimentais, no processo de condução iônica não está ainda bem esclarecida. A maioria dos estudos realizados tem-se resumido ao registro da forma como a condutividade total do material varia com a composição e a temperatura. As relações obtidas são semi-empíricas e não fornecem dados que permitam esclarecer o mecanismo responsável por este fenómeno (SILVA, 1996).

2.11 ELETROCROMISMO

De uma forma geral, o eletrocromismo é definido como uma mudança de coloração do material, persistente, mas reversível, causada pela aplicação de corrente ou potencial elétrico. Entre os materiais eletrocromicos mais estudados citaremos os filmes de óxidos de metais de transição, o azul da Prússia, alguns derivados de cianinas, violáceos e os polímeros condutores.

Dependendo do tipo de mecanismo, existem dois tipos de eletrocromismo: o anódico e o catódico. O eletrocromismo catódico está associado à injeção de íons, sendo exemplos deste tipo de materiais os óxidos de tungstênio, titânio, nióbio, molibdénio etc. Scrosati (1993) nos afirma que o eletrocromismo anódico deve-se à extração de íons, sendo característico em materiais como os óxidos de níquel, cromo, ferro, cobalto etc.

As reações típicas para um material com coloração catódica: ou com coloração anódica, utilizando lítio como íon de coloração são:



Argun et al. (2004), nos dizem que, para um dispositivo eletrocromico ser eficiente é necessário que apresente:

i) Conforme Heckner e Kraft (2002) elevada eficiência eletrocromica, a qual relaciona a quantidade de carga q com a variação de coloração produzida, sendo que, quanto maior a relação entre a variação óptica e a variação de carga melhor a eficiência eletrocromica do sistema:

$$\text{CE}(\lambda) = \Delta\text{DO}(\lambda)/Q \text{ (cm}^2 \text{ C}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta\text{DO} = \log [\text{T}_0(\lambda)/\text{T}(\lambda)]$$

onde $\Delta\text{DO}(\lambda)$ é o valor da variação da densidade óptica para um determinado comprimento de onda e Q a densidade de carga que atravessa o dispositivo eletrocromico. T_0 e T são os valores das transmitâncias nos estados transparente e colorido, respectivamente, ambos para um determinado comprimento de onda;

ii) efeito memória, que está associado à persistência de coloração do material após a interrupção do estímulo elétrico;

iii) tempo de resposta curto, definido como o tempo que o material leva para alterar a sua coloração em resposta ao estímulo elétrico.

2.12 DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS

Nas últimas décadas, tem crescido o interesse por parte dos investigadores em materiais electrocrômicos para aplicação em dispositivos eletrônicos em diferentes áreas da indústria: no ramo automobilístico, em vidros e espelhos de refletância ajustáveis, em dispositivos de informação, como por exemplo, mostradores e moduladores ópticos, papel eletrônico, na indústria aeroespacial, em visores e janelas para controle do brilho e no ramo arquitetônico, em janelas inteligentes (“smart windows”) que permitem controlar as transferências de energia

em edifícios. Mastragostino (1993) e Heckner (2002) afirmam que um dispositivo eletrocrômico (ECD) é essencialmente uma célula eletroquímica na qual o eletrodo eletrocrômico é separado do contra-eletrodo por um eletrólito líquido ou sólido, sendo que a mudança de cor ocorre pela carga/descarga da célula eletroquímica através da aplicação de uma diferença de potencial.

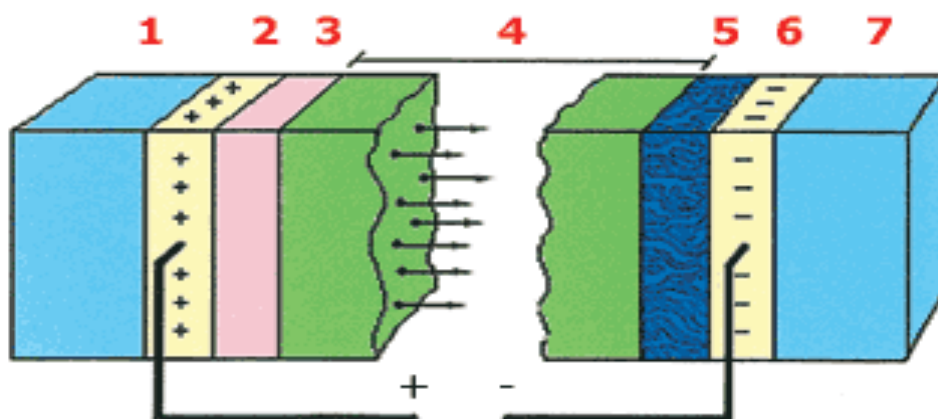


Figura 2 - Representação esquemática da configuração de um dispositivo eletrocrômico.

No referido esquema, o 1 representa as duas camadas condutoras transparentes, o 3 representa o contra-eletrodo ou coletor iônico, o 4 representa o condutor iônico, como por exemplo o eletrólito polimérico e o 5 corresponde à camada onde se encontra o material eletrocrômico.

Fonte: CARAM; SICHIERI; AGNIESZKA, 2003, p. 199.

A Fig. 2 ilustra a configuração de um dispositivo eletrocrômico, onde as diferentes camadas constituintes do dispositivo são depositadas em substratos transparentes, que podem ser constituídos por vidro, no caso dos dispositivos convencionais por materiais poliméricos e papel, no caso de se pretender um dispositivo flexível (GRANQVIST et al., 1998; AZENS, et al. 2005; CORREIA et al., 2009). À semelhança de uma célula galvânica, um dos componentes fundamentais de um dispositivo eletrocrômico é o condutor iônico. A utilização de SPEs em dispositivos eletrocrômicos favorecerá a sua processabilidade, uma vez que eliminam os problemas associados à utilização de eletrólitos líquidos ou de sólidos não poliméricos. Para além de serem condutores iônicos, os SPEs poderão também funcionar como materiais adesivos e selantes, dado que pelo fato de serem flexíveis permitem um bom contacto entre os materiais adjacentes.

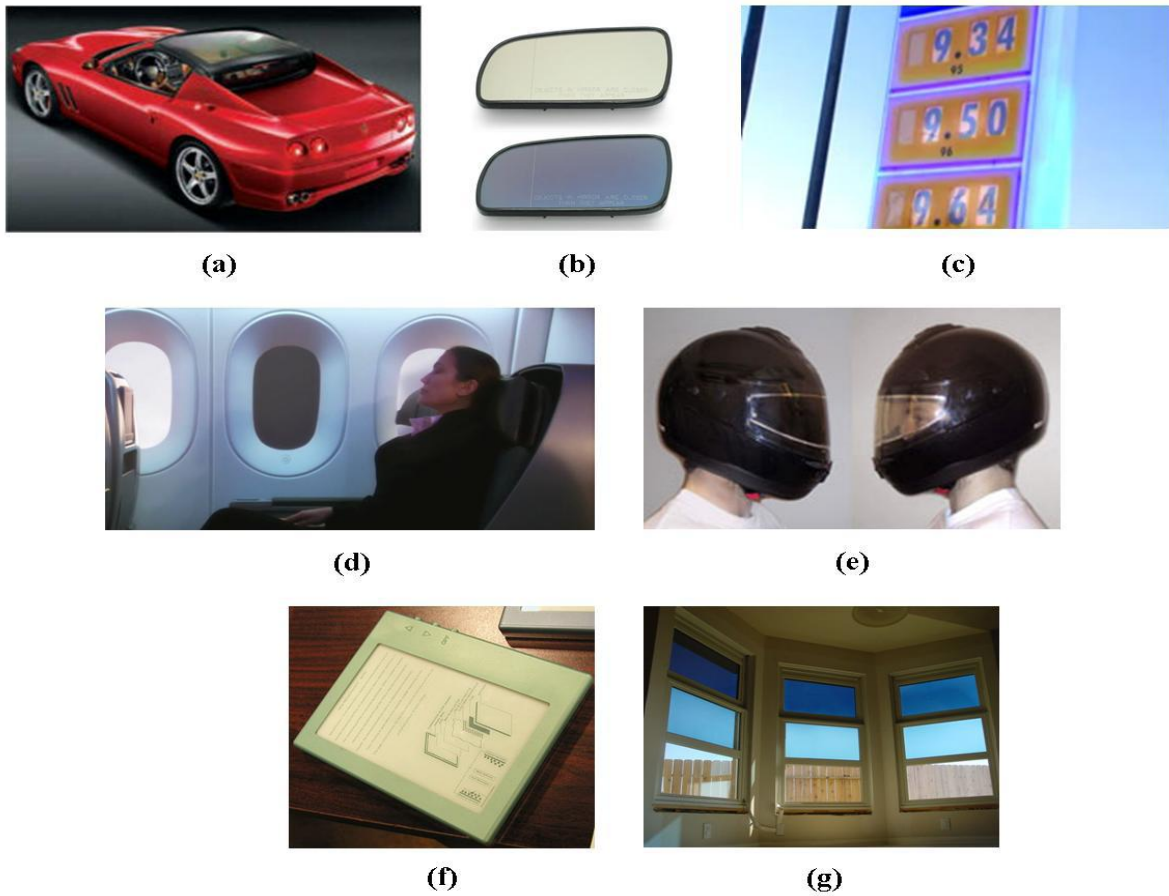


Figura 3 - Algumas aplicações de dispositivos eletrocrômicos.

De acordo com as ilustrações tem-se: a) Teto com materiais eletrocrômicos Saint-Gobain Sekurit® no Ferrari 575 Superamerica; b) Espelhos retrovisores Gentex®; c) Dispositivo de informação da empresa **ChromoGenics** AB; d) Janelas Inteligentes Gentex® no Boeing 787 Dreamliner; e) Visores de capacetes para motos; f e g) Janelas inteligentes produzidas pela empresa SageGlass®.

Fonte: BARBOSA, 2010, p. 55.



Figura 4 - Configuração de um dispositivo eletrocromico.

As diferentes camadas constituintes do dispositivo são depositadas em substratos transparentes, que podem ser constituídos por vidro, no caso dos dispositivos convencionais, por materiais poliméricos e papel, no caso de se pretender um dispositivo flexível.

Fonte: BARBOSA, 2010, p.57.

Alguns exemplos de matrizes poliméricas com bom desempenho em dispositivos eletrocromicos incluem (GRAY, 1997; GAZOTTI et al, 1998; DE PAOLI et al., 2001);

(a) poli(óxido de etileno), poli(propileno glicol)-poli(metil metacrilato), poliuetanopoli (óxido de etileno), PAN-EC-PC, Hydrin-C, pPEGMA (matrizes condutoras de Li^+ , Na^+ e K^+);

(b) poli(imina de etileno), , poli-2-acrilamido-2-metil-ácido propanosulfônico (matrizes condutoras de H^+). Polivinilpirrolidona.

Com o avanço da técnica e as exigências sociais por sustentabilidade nos processos industriais, estão em rápido desenvolvimento matrizes poliméricas com base em polímeros naturais. Muitos estudos envolvendo a adequação física e, ou, química dessas macromoléculas naturais como matrizes poliméricas têm sido feitas (PAWLICKA e DONOSO, 2010).

Além de adequações físicas e químicas nestas macromoléculas, Regiani (2000), Pawlicka et al. (2008), Vieira, Avellaneda e Pawlicka (2008, 2010), Fuentes, Retuert e Gonzáles (2007) e Dragunski e Pawlicka (2002) estudaram misturas à base de polissacarídeos como celulose e seus derivados, quitossana, amido, gelatina. Poli(óxido de etileno), poli(propileno glicol)-poli(metil metacrilato), poliuetanopoli (óxido de etileno), PAN-EC-PC, Hydrin-C, pPEGMA (matrizes condutoras de Li^+ , Na^+ e K^+);

(c) poli(imina de etileno), poli-2-acrilamido-2-metil-ácido propanosulfônico (matrizes condutoras de H⁺). Polivinilpirrolidona especial é feito às pesquisas de Raphael (2010) abordando eletrólitos poliméricos naturais à base de agar e blendas de agar.

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NiO

Foi realizada uma síntese com 0,01 mol de sal de metal de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, este sal foi dissolvido em 100 mL de etilenoglicol, a solução foi colocada em um balão, sob um refluxo, com temperatura de 190°C com duração de 3 horas, durante o refluxo houve um cuidado rígido com a temperatura com o auxílio de um termômetro, o refluxo foi realizado com auxílio de agitação, após o refluxo o balão com a solução é deixada para esfriar, logo após é levado para uma centrífuga durante 30 minutos a uma velocidade de 6.000 rpm. Logo após a centrifugação é retirado o sobrenadante, ficando apenas a parte sólida que estará no fundo do falcon, retira-se o sólido para uma placa petri com auxílio de espátula e água mili-Q milipore, a placa petri estará com o sólido e um pouco de água então leva-se a uma estufa durante 24 horas a uma temperatura próxima de 100°C , então verifica-se se realmente toda água evaporou, e tritura-se este sólido seco, e então obtêm-se a nanopartícula de cor verde clara.

A Fig. 5 apresenta a metodologia utilizada na preparação das nanopartículas de óxido de níquel.

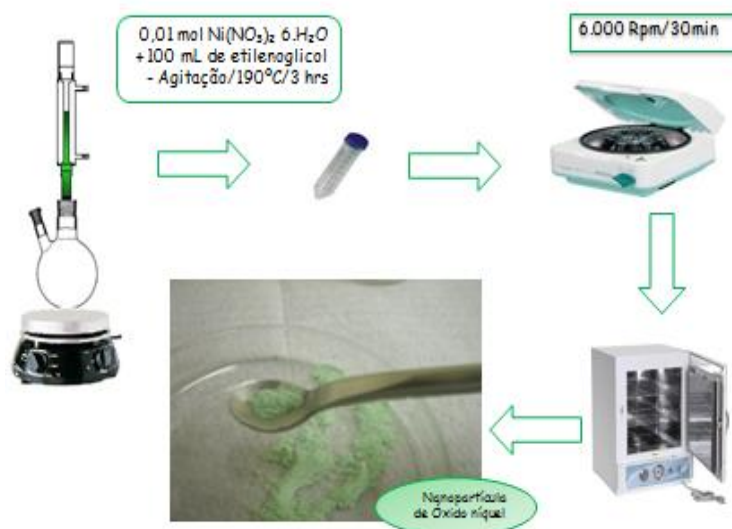


Figura 5 - Metodologia para a preparação das nanopartículas de óxido de níquel.

A Fig. 6 apresenta o diagrama da preparação da nanopartícula de NiO.

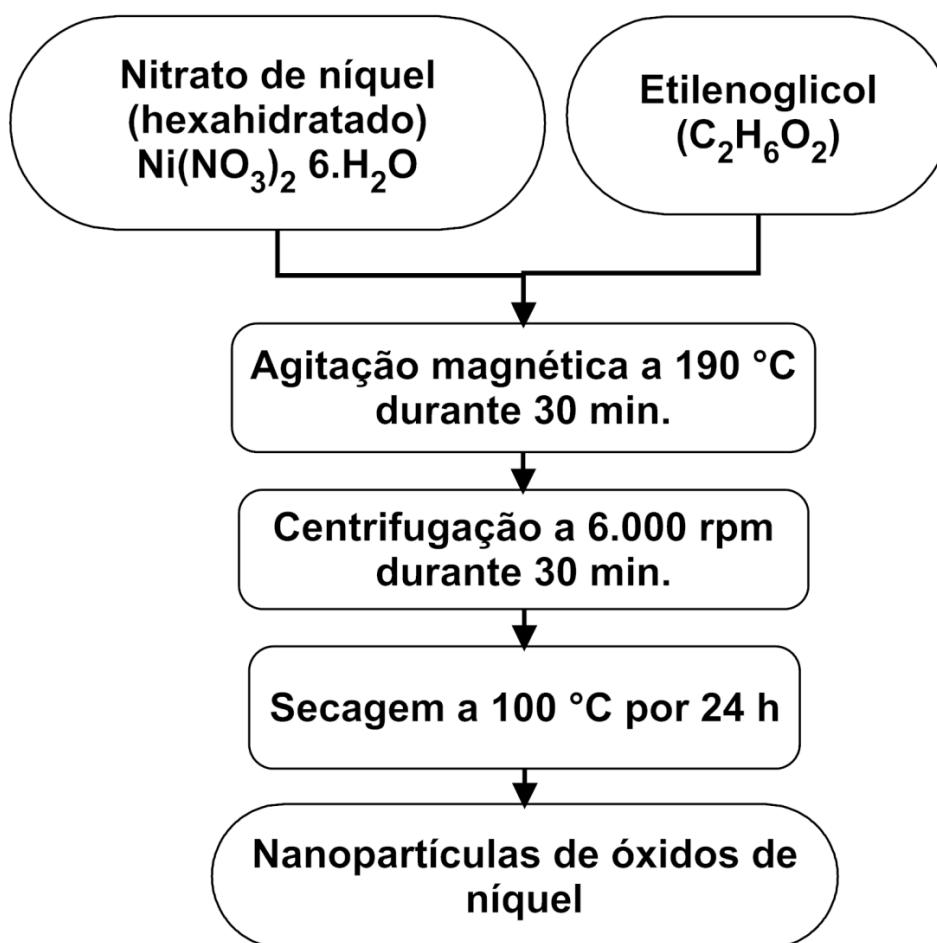


Figura 6 - Fluxograma da preparação da nanopartícula de NiO.

3.2 PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO SÓLIDO

Preparou-se os eletrólitos com 0,5g de agar (Sigma-Aldrich) disperso em 25 mL de água Millipore Milli-Q com a resistividade controlada de $18,2 \text{ m}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 25°C . A dissolução foi feita sob agitação magnética constante e aquecimento (100°C). Posteriormente, adicionou-se 0,5g de glicerol, 0,5g de formaldeído (para promover a reticulação do agar e permitir a formação dos filmes) e uma fonte de prótons, a partir da introdução de 1,5 g de ácido acético glacial. A solução viscosa foi dispersa em uma placa de Petri e seca durante 48 horas na estufa a 50°C . Os filmes obtidos foram estocados em um dessecador até a realização das análises de caracterização. A Figura 7 apresenta a metodologia usada na preparação dos eletrólitos sólidos a base de Agar.

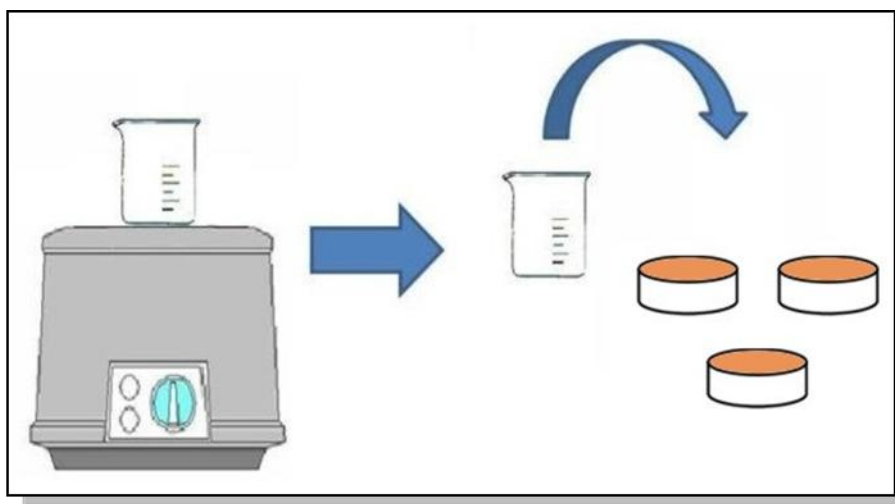


Figura 7 - Metodologia para a preparação do eletrólito sólido a base de agar.

A Fig. 7 apresenta o diagrama de fluxo da preparação do eletrólito a base de Agar com as nanopartículas de NiO.

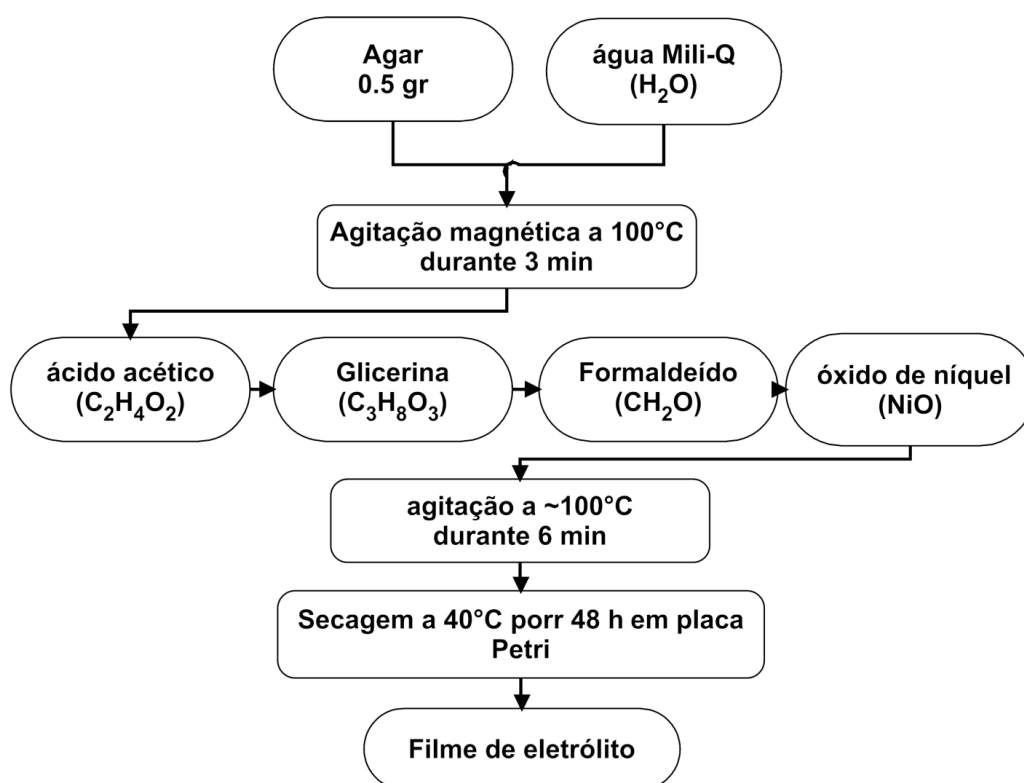


Figura 8 - Fluxograma da preparação do eletrólito a base de agar com as nanopartículas de NiO.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS A BASE DE AGAR COM E SEM NiO

3.3.1 Estudos realizados por análises térmicas

A análise térmica é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais poliméricos, fornecendo informação sobre a estabilidade térmica das amostras, o seu tempo de vida, processos térmicos físicos e químicos que ocorrem num material (transição vítrea, fusão e decomposição), durante a análise e informação sobre o efeito da incorporação de aditivos em polímeros.

A análise térmica abrange várias técnicas experimentais, destacando calorimetria diferencial de varredura (DSC – “Differential Scanning Calorimetry”) e a termogravimetria (TG – “Thermogravimetry”)

3.3.1.1 Termogravimetria (TGA)

O método termogravimétrico analisa a variação da massa da amostra numa atmosfera controlada como uma função de temperatura ou do tempo de aquecimento. Willard et al. (1981) nos informam que a variação na massa de uma substância, sujeita ao aquecimento, pode ser decorrente da ruptura e/ou formação de ligações químicas e a consequente libertação de produtos voláteis, ou a fixação de produtos como, por exemplo, na oxidação de metais.

Os resultados de uma análise termogravimétrica são apresentados sob forma de curva termogravimétrica, onde, a massa ou a percentagem em massa é registrada em função da temperatura ou do tempo (Fig. 9). Tais curvas são características de uma determinada substância, uma vez que a sequência de reações físico-químicas que ocorrem em uma determinada faixa de temperatura e velocidade de aquecimento são determinadas pela sua estrutura molecular.

Através da análise termogravimétrica (TGA), se pode caracterizar a estabilidade térmica da amostra e estudar os processos que levam à degradação térmica do material analisado.

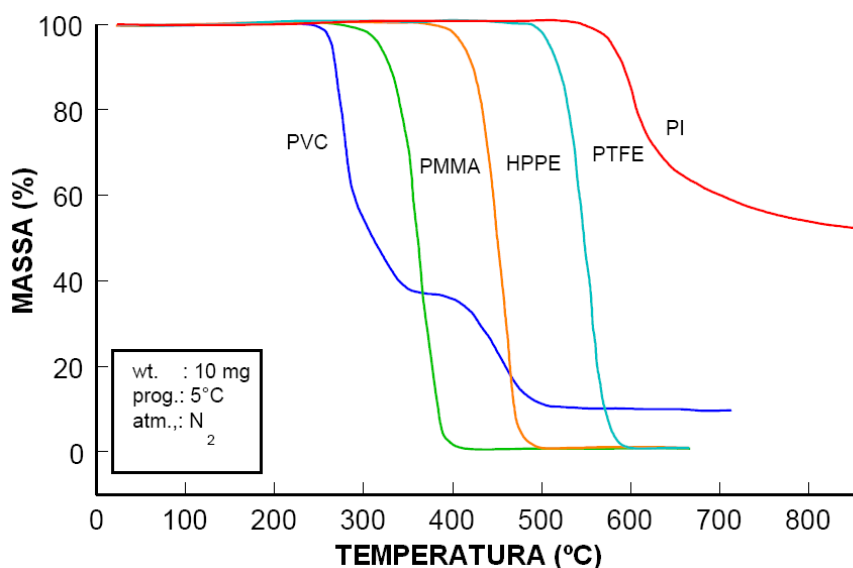


Figura 9 - Curva de TGA de diferentes polímeros.
Fonte: <<http://www1.chm.colostate.edu/index.html>>.

3.3.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

3.3.1.2.1 Fundamentos do método

Uma das técnicas mais utilizadas na caracterização térmica de materiais poliméricos é a calorimetria diferencial de varredura (DSC – “Differential Scanning Calorimetry”). Esta técnica extremamente versátil permite, não só caracterizar materiais poliméricos, como também uma vasta gama de materiais orgânicos e inorgânicos como fibras, compósitos, proteínas, cerâmicos, dentre outros.

Em decorrência de a técnica de calorimetria diferencial de varredura - DSC ser capaz de caracterizar quantitativamente e qualitativamente uma grande variedade de materiais, numa larga faixa de temperaturas, e da introdução no mercado de equipamentos semi-automáticos que possibilitam uma elevada eficiência e produtividade, a calorimetria diferencial de varredura tem sido aplicada em vários domínios da ciência. A técnica de calorimetria diferencial de varredura – DSC consiste na medição do fluxo de calor entre uma substância e um material de referência (análise entálpica) em função da temperatura ou do tempo (análise isotérmica), em atmosfera controlada. A técnica DSC apresenta a vantagem de fornecer informação relevante utilizando pequenas quantidades de amostra.

A calorimetria diferencial de varredura permite obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas, como a temperatura de

transição vítrea, cristalização e fusão, a pureza de uma amostra e o seu grau de cristalinidade, estabilidade térmica e oxidativa, etc. Nos termogramas resultantes da análise de DSC de uma amostra, o fluxo de energia calorífica (expresso como variação da entalpia com o tempo em unidades de mJ s^{-1} , mcal s^{-1} ou mWg^{-1}) é registado em função da temperatura ou do tempo.

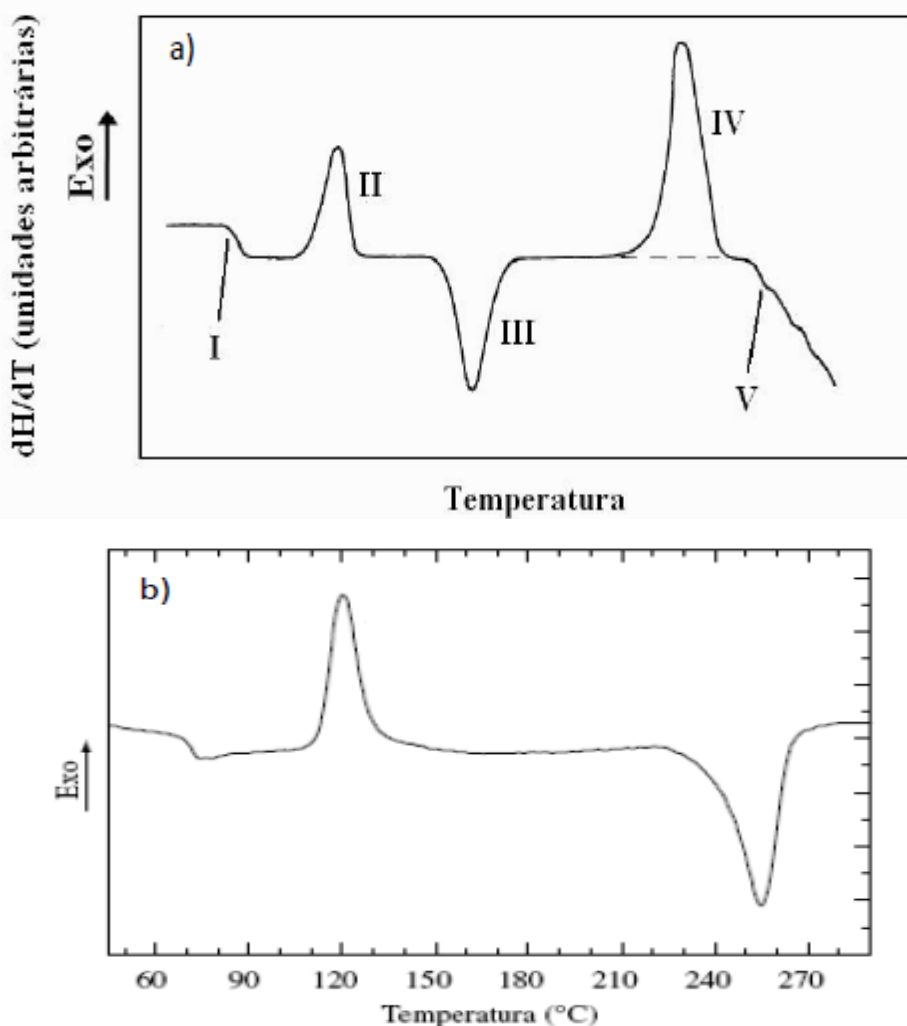


Figura 10 - Representação de curva ideal DSC e DSC do PET

Na ilustração acima tem-se: a) Representação de curva ideal de DSC; b) Curva de DSC do PET -poli (tereftalato de etileno).

Fonte: BARBOSA, 2010, p. 129.

As figuras 10a e 10b evidenciam diferentes transições decorrentes de processos térmicos a que uma amostra pode estar sujeita quando submetida a uma análise de DSC. As transições representadas na Fig. 10a são representações ideais do comportamento de uma amostra quando sujeita a um programa de aquecimento. Quando se efetuam análises DSC as transições que observamos apresentam

algumas distorções resultantes das características do equipamento utilizado e da amostra estudada (Fig. 10b). O termograma ilustrado na Fig. 10a apresenta na transição I, um pequeno deslocamento relativamente à linha de base. Esta transição é designada de transição vítrea (T_g) e sempre é acompanhada de uma variação da capacidade calorífica da amostra. A transição vítrea, também chamada transição de segunda ordem, sinaliza a um efeito de pequena magnitude em comparação com os efeitos de transição a seguir mencionados.

Nas análises térmicas utilizou-se calorímetro diferencial de varredura (DSC 60 Shimadzu). As amostras de Agar com massa de 2,5mg aproximadamente foi aquecida de 30°C a 300°C com uma taxa de 10°C/min. Para o NiO pesou-se cerca de 2,4mg, sendo aquecido de 50°C à 400°C com uma taxa de 10°C/min.

3.3.2 Difração de raios X

A difração de raios X é um dos métodos apropriado para a caracterização dos polímeros por ser uma técnica capaz de identificar os diversos estados de ordenamento da matéria. Quando um feixe monocromático de fótons de raios X colide com uma amostra ocorre difração dos raios X resultante da interação da radiação eletromagnética com os elétrons da amostra (Fig. 11). Assim o feixe difratado pelo segundo plano (B) de átomos percorre uma distancia $SQ + QT$ a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos (A). A condição para que ocorra interferência construtiva é:

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

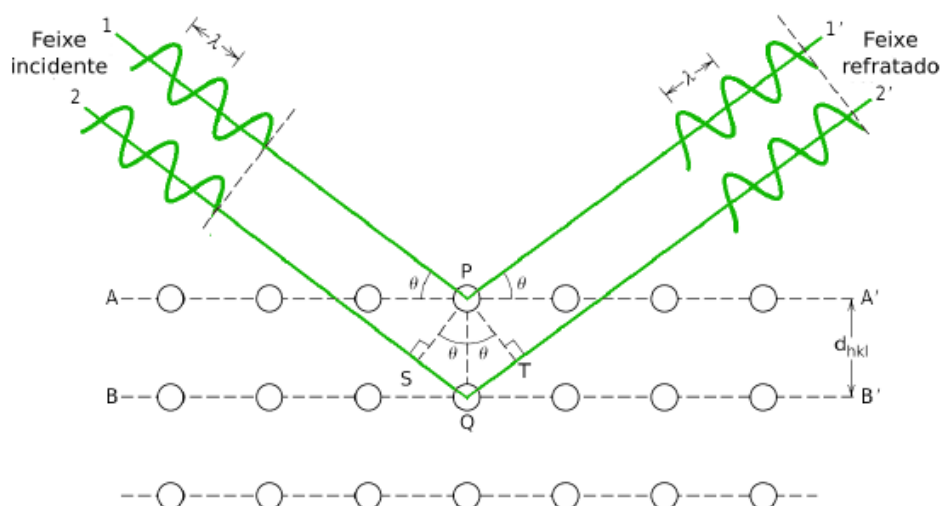


Figura 11 - Difração de raios X.

Fonte: Adaptado de <<http://www.geocities.ws/raioxusp/aula2/aula2.html>>.

Esta equação é conhecida como a lei de Bragg e os ângulos para os quais ocorre difração são chamados de ângulos de Bragg.

Muitos polímeros são particularmente semicristalinos. Essas substâncias poliméricas são compostas de moléculas longas, geralmente em um estado de grande desarranjo. Entretanto, há algumas regiões organizadas chamadas de “cristalinas”. Essas regiões, tipicamente muito pequenas e altamente distorcidas, produzem linhas de difração muito largas. Por comparação da intensidade integrada estas linhas, com regiões de baixa intensidade, sem presença de picos, devido à presença de regiões amorfas, pode-se estimar o chamado “índice de cristalinidade” do polímeros, e o tamanho dos cristais por difração de raios X. Com relação aos eletrólitos sólidos poliméricos, a presença de regiões cristalinas pode interferir na movimentação dos íons.

Os difratogramas dos eletrólitos a base de agar com e sem nanopartículas de NiO foi obtido com difratômetro Shimadzu com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV e 40 mA, em um intervalo de ângulo de $5 - 80^\circ$ (2θ).

3.3.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectrometria permite descrever com precisão a estrutura exata de uma molécula. Os equipamentos detectam qualitativamente os tipos de elementos presentes no composto, a posição tridimensional de cada átomo, a partir de feixes

de onda eletromagnética incidentes sobre uma amostra do composto, que absorve energia em determinados comprimentos de onda, representando os resultados em um gráfico no computador.

Os valores da energia e dos comprimentos de onda absorvidos são detectados no aparelho e transformados em um gráfico no computador, que registra em qual comprimento de onda esta transição ocorre junto com o grau de absorção de cada comprimento de onda relacionada a esta transição.

O espectro resultante é um gráfico onde são relacionados a absorção em unidades de absorbância (A) versus comprimento de onda (nm) (DRAGUNSKI, 2002; MARCONDES et ali, 2010).

Quando a radiação eletromagnética da região do UV (localizada entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm no espectro eletromagnético) passa através de um composto que tem ligações múltiplas (duplas e triplas), uma parcela da radiação é, usualmente absorvida pelo composto.

A quantidade de radiação absorvida depende do comprimento de onda da radiação e da estrutura do composto.

A absorção ocorre pela subtração de energia do feixe de radiação provocada pela excitação dos elétrons de orbitais de baixa energia para orbitais de energia mais elevada. A espectrometria no UV, portanto, provocam transições eletrônicas. Logo, para que um composto possa ser detectado com radiações na região do UV, é necessário que esse composto possua elétrons capazes de serem excitados, ou seja, elétrons pi ou elétrons livres (não-ligantes). Os elétrons sigma não podem ser excitados, porque a transição de elétrons de uma ligação sigma acarretaria a quebra da ligação e, conseqüentemente, a perda da estrutura característica do composto (ROCHA, 1999).

O espectrômetro utilizado para as medidas óticas foi da marca Agilent Instruments com comprimentos de onda de 300 até 1100 nm.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

De acordo com Lopes (2009), a microscopia eletrônica de varredura (em inglês, *scanning electronic microscopy* – SEM) produz imagens de elevada resolução da superfície de uma amostra, sendo a técnica mais importante na caracterização da morfologia de materiais. As imagens de SEM tem uma aparência

tridimensional e deste modo são bastante úteis para o exame da estrutura da superfície da amostra. A microscopia eletrônica de varredura (SEM) permite observar e caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) e micrométrica (μm).

Através desta técnica podemos obter imagens de superfícies de um grande número de materiais.

De acordo com Malisca (2006), a técnica consiste na interação da matéria com um feixe fino de elétrons (com uma energia de 0,5keV e 30keV), obtendo-se informação sobre a topografia da superfície da estrutura cristalina e microestrutura do material em estudo. Já Lopes (2009), nos diz que, como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de partículas e radiações são emitidas (Fig. 12), tais como elétrons secundários, elétrons retrodifundidos, raios X característicos, elétrons Auger etc.

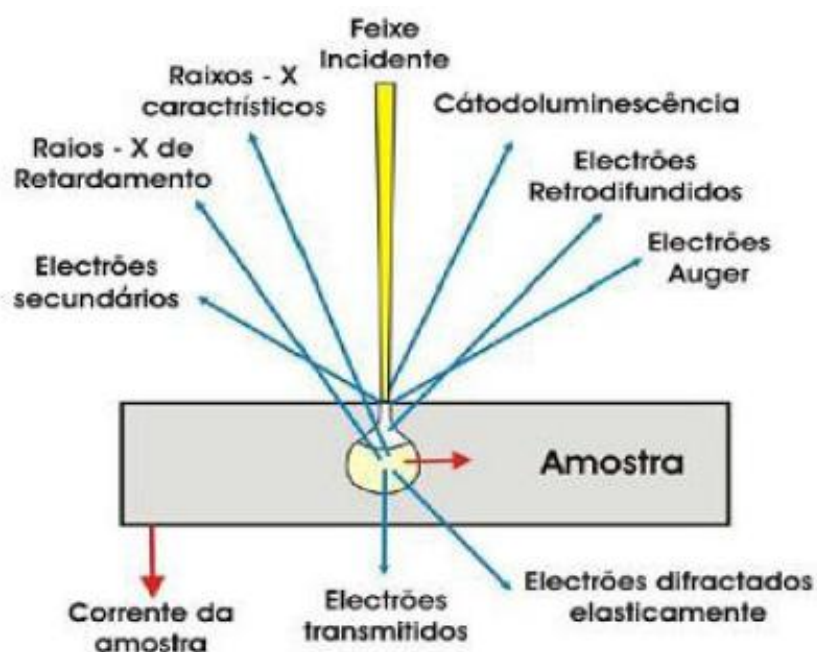


Figura 12 - SEM – representação esquemática do volume de interação.
Fonte: CONDE, 2011, p.27.

Segundo Lopes (2009), quando o sistema de detectores capta estas partículas, várias informações sobre as características da amostra são obtidas, tais como: a topografia da superfície, a composição, a estrutura cristalográfica, etc.

Os sinais de maior relevância para a formação da imagem, na técnica de SEM, são os elétrons secundários e os elétrons retrodifundidos. Os elétrons

secundários fornecem a imagem topográfica da superfície da amostra, sendo estes responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução; os elétrons retrofundidos fornecem a imagem característica da variação da composição da amostra, fornecendo informação sobre os diferentes elementos presentes.

Ainda de acordo com Lopes (2009), os elétrons secundários resultam da transferência de energia entre os elétrons bombardeados e os elétrons das camadas exteriores. O elétron do átomo vai escapar deste com uma energia relativamente mais baixa, cerca de 50 eV. Estes elétrons são provenientes de uma interação inelástica. Esta interação ocorre na superfície e a sua intensidade é muito influenciada pela topografia da amostra, o que faz com que os elétrons secundários sejam úteis para a obtenção da topografia da amostra. Os elétrons retrodifundidos têm origem em interações elásticas onde o elétron sofre um grande desvio angular (cerca de 180°). Estes elétrons possuem uma energia próxima da do feixe incidente e são originários da superfície da amostra.

Assim, por serem provocados por interação com os átomos da amostra, fornecem dados sobre o contraste baseado no número atômico dos átomos presentes no material bem como sobre as variações microscópicas da composição química da amostra e sobre a sua topografia.

Se dividirmos o número de elétrons retrodifundidos pelo número de elétrons incidentes obtemos o coeficiente de retrodifusão. O coeficiente de difusão aumenta com o número atômico médio do material e o ângulo de incidência.

Para as medidas de MEV utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca SHIMADZU modelo SSX-550.

3.3.5 Microscopia de força atômica (AFM)

Scanning force microscopy (SFM), ou microscopia atômica de varredura é uma das técnicas mais recentes no estudo de polímeros, com alta resolução de imagem e a facilidade de preparação de amostras para análise; e que apresenta disponibilidade de instrumentos comerciais de alta qualidade o que faz desta técnica uma poderosa ferramenta para o estudo de materiais. O campo de aplicação do SFM, hoje em dia, envolve técnicas de medidas de diversos tipos de força, tais como: mecânica (topografia), elétrica e magnética as quais abriram campos para a pesquisa e desenvolvimento que até 15 anos atrás eram inimagináveis.

O "atomic force microscope" - AFM, o primeiro da linha do SFM, abrange, desde o estudo da morfologia de superfície dos polímeros até o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares de propriedades em escala nanométrica. O precursor do AFM foi o microscópio de varredura por tunelamento, "scanning tunneling microscope" - STM. A técnica chegou ao conhecimento da comunidade científica em 1982, com a publicação de um artigo, no Physical Review Letters (BINNING et al., 1982).

Em 1986 os pesquisadores da IBM, Gerd Binnig e Henrich Rohrer, inventores desta técnica, foram laureados com o prêmio Nobel de física. De acordo com Binning et al. (1986) o STM ainda apresenta a limitação da necessidade de que a amostra e a agulha sejam semicondutores ou condutores, restringindo o número de materiais na qual a técnica pode ser empregada. Este tipo de problema levou a introdução, em 1986, do microscópio de força atômica.

As medidas de AFM foram realizadas com o auxílio do Prof. André Gündel na UNIPAMPA campus Bagé utilizando-se um microscópio de força atômica da marca AGILENT serie 5500 no modo TIP sendo que a área estudada foi de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

3.3.6 Impedância eletroquímica

3.3.6.1. Técnica de Impedância Complexa

A condutividade iônica total dos eletrólitos poliméricos é obtida durante ciclos de aquecimento entre 25 e 100°C e em intervalos de aproximadamente 7°C, quando é determinada a impedância de uma célula que contém dois eletrodos separados por um filme de eletrólito polimérico (CONDE, 2011).

Os eletrodos têm a forma de discos compostos por materiais condutores metálicos como aço inox, ouro ou ainda platina. Os eletrodos e o eletrólito são colocados num suporte, minimizando-se a distância de separação entre os eletrodos e maximizando-se a área de contato dos eletrodos, diminuindo a densidade de corrente elétrica que percorre a célula eliminando-se assim alterações das propriedades do sistema eletroquímico durante as determinações experimentais.

Aplica-se um potencial elétrico, $E(t)$, que produz uma corrente elétrica, $I(t)$, que é medida. A razão destas duas grandezas é designada por Impedância, $Z(\omega)$, definida pela seguinte equação:

$$Z(\omega) = E(t) / I(t) = \Delta E \sin(\omega t) / \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$$

que pode ser representada no plano complexo, onde:

$Z = Z' + i Z''$ onde (Z'') representa a parte imaginária da impedância em função da parte real (Z').

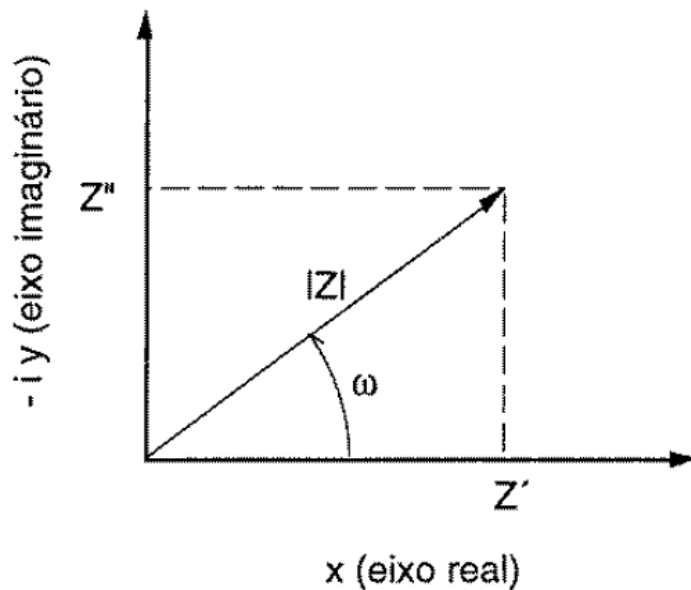


Figura 13 - Representação da função impedância no plano complexo.
Fonte: Adaptado de CONDE, 2011, p. 29.

Graficamente num intervalo amplo de frequências, em altas frequências, os pontos dispunham-se sobre um arco de circunferência que intercepta o eixo real na origem com um determinado valor de resistência (R_e) do eletrólito polimérico. Em frequências baixas, os pontos estariam dispostos segundo uma reta de declive vertical que seria tangente à circunferência, no eixo real.

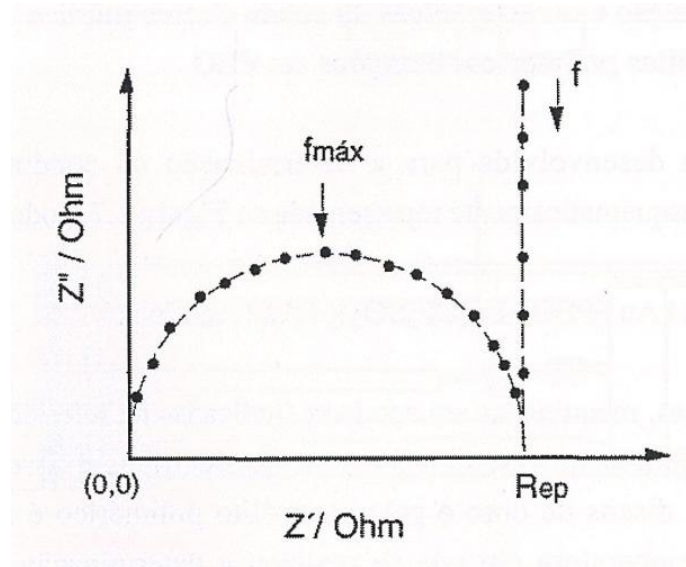


Figura 14 - Resposta em frequência ideal obtida, a um potencial DC aplicado próximo de 0 V
 Fonte: Adaptado de CONDE, 2011, p. 29.

Através da medição da espessura do eletrólito polimérico, d , da área dos eletrodos, A e ainda da resistência do eletrólito que é numericamente igual ao diâmetro da circunferência, podemos obter o valor da condutividade através da seguinte expressão:

$$\sigma = 1d / R_e A$$

A razão d/A é designada por constante para uma dada célula e tem que ser determinada.

3.3.6.2. Medidas de condutividade iônica usando Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

O sistema utilizado para determinação da condutividade está representado nas figuras 15 e 16. A amostra foi prensada entre dois eletrodos de aço inoxidável polidos que estão contidos dentro de um cilindro de teflon®. O contato elétrico inferior possui uma haste de aço inox onde está soldado um fio. O contato elétrico superior possui uma haste de aço inoxidável vazada. Ambos os contatos elétricos e a amostra ficam num compartimento isolado do ambiente, sob vácuo.

Um termopar foi colocado dentro da haste superior (próximo da amostra), no interior do cilindro, permitindo a leitura direta da temperatura do sistema.

Os eletrodos possuem um diâmetro de 15 mm. O aquecimento da célula (da temperatura ambiente até 80 °C) foi realizado com auxílio de um forno EDG 5P.



Figura 15 - Célula utilizada na realização da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Fonte: USP Instituto de Química de São Carlos

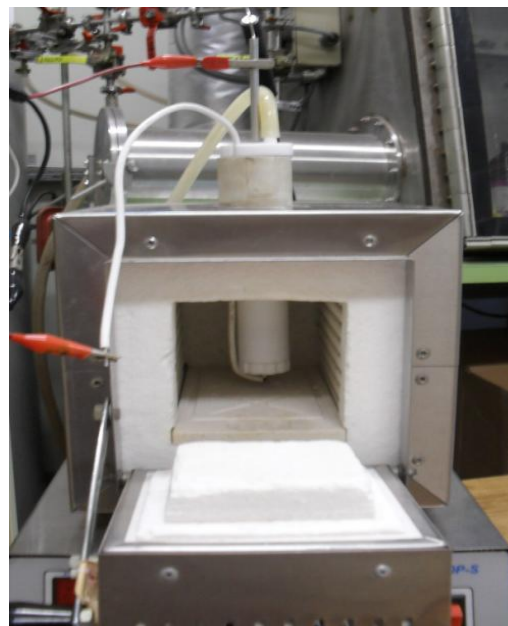


Figura 16 - Célula de medida dentro do forno.

Sistema utilizado na realização da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Fonte: USP Instituto de Química de São Carlos

O diagrama de impedância é obtido através do equipamento Solartron modelo SI 1260, em um intervalo de frequência de 0,1Hz a 10^7 Hz, com voltagens aplicadas em amplitude de 5mV. As medidas foram realizadas sob vácuo, para evitar a influência da umidade e uma melhora na fixação do filme nos eletrodos de aço.

Para efetuar-se o cálculo da resistência do eletrólito foi feita uma extrapolação das duas partes do semicírculo do gráfico de impedâncias até o eixo x. Considera-se um circuito equivalente do tipo RC// e, para a extrapolação foi utilizado o ajuste efetuado pelo programa do equipamento Solartron modelo 1260.

Obtendo o valor da resistência da amostra (R), é possível calcular a condutividade iônica da mesma, através da equação 3: $\sigma = l / (R \cdot s)$ sendo l é a espessura do filme e s a área superficial. O aumento da temperatura provoca uma mudança significativa no espectro de impedância.

Ocorre o desaparecimento do semicírculo referente à parte resistiva, desta forma o cálculo da resistência é feito pela extrapolação da parte capacitiva no eixo x.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 TAMANHO DA PARTÍCULA DO AGAR

4.1.1 Ensaio Granulométrico

O ensaio de granulometria é o processo utilizado para a determinação da percentagem em peso que cada faixa especificada de tamanho de partículas representa na massa total ensaiada. Através dos resultados obtidos desse ensaio é possível a construção da curva de distribuição granulométrica. Em sistemas de polimerização de suspensão, a distribuição de tamanho de partícula (DTP) influencia a aplicação e a qualidade do produto final.

As operações do CILAS *size particle analyser* são baseadas no princípio da difração de luz, esse fenômeno físico ocorre com as ondas quando elas passam por um orifício ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. O equipamento utiliza dois raios laser de comprimentos de onda iguais a 635nm e 830nm. Os lasers incidem perpendicularmente em uma célula que contem o material a ser analisado disperso em um líquido, e então, os lasers sofrem um desvio em seu ângulo de incidência por terem contornado as partículas da amostra, com esse desvio, o computador utiliza cálculos para obter o tamanho das partículas em sua amostra.

Analisando o gráfico de diâmetro versus Q3 (Valores Cumulativos) abaixo, percebe-se que a amostra é razoavelmente homogênea levando em conta o tamanho de partícula. Pode-se notar um pico bem distinto onde a maioria das partículas mede de 3 μm a 20 μm e o resto se distribui em torno da marca dos 100 μm , esse resto é insignificante perto do sinal obtido na faixa antes mencionada.

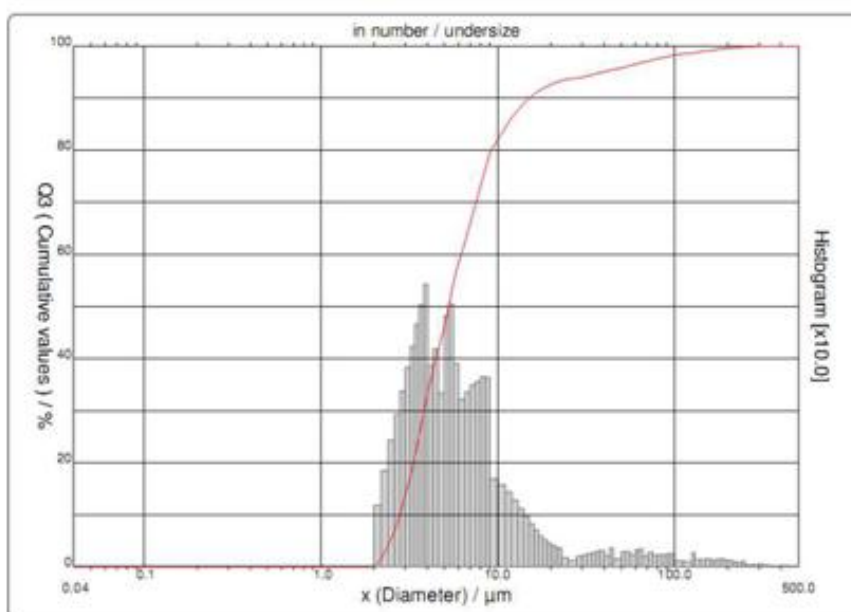


Figura 17 - Curva de distribuição granulométrica do Agar.

A tab. 1 abaixo apresenta os resultados obtidos pelo equipamento, da media de distribuição em porcentagens pela faixa de diâmetros das partículas.

Tabela 1 - Distribuição por faixas de porcentagens dos diâmetros das partículas.

Diâmetro	Tamanho [μm]
Diâmetro a 10 %	2,79
Diâmetro a 50 %	5,28
Diâmetro a 90 %	15.11
Diâmetro médio	11.32

Ao analisar esses valores podemos obtemos varias informações, com elas podemos deduzir o seguinte: a media aritmética do tamanho das partículas da amostra e calculada somando o tamanho de todas as partículas e dividindo pelo numero total de partículas observadas, o resultado obtido foi de 11,32 μm.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NiO

4.2.1 Raios-X

As nanopartículas de óxido de níquel (NiO) que foram utilizados na preparação de eletrólitos sólidos foi caracterizada por difração de raios X com o intuito de conhecer a estrutura cristalina do óxido e calcular o tamanho da partícula. As medidas obtidas por difração de raios X, para as nanopartículas de óxido de níquel (180°), demonstrou a estrutura cristalina presente no material referente à ficha cristalográfica 47-1049, segundo o órgão internacional de difração (JCPDS). A temperatura para o tratamento térmico foi escolhida pelo fato da nanopartícula a esta temperatura apresentar melhor efeito na solubilidade do eletrólito polimérico. O resultado indica (Fig. 18) que o óxido de níquel apresenta uma estrutura cristalina do tipo cúbica.

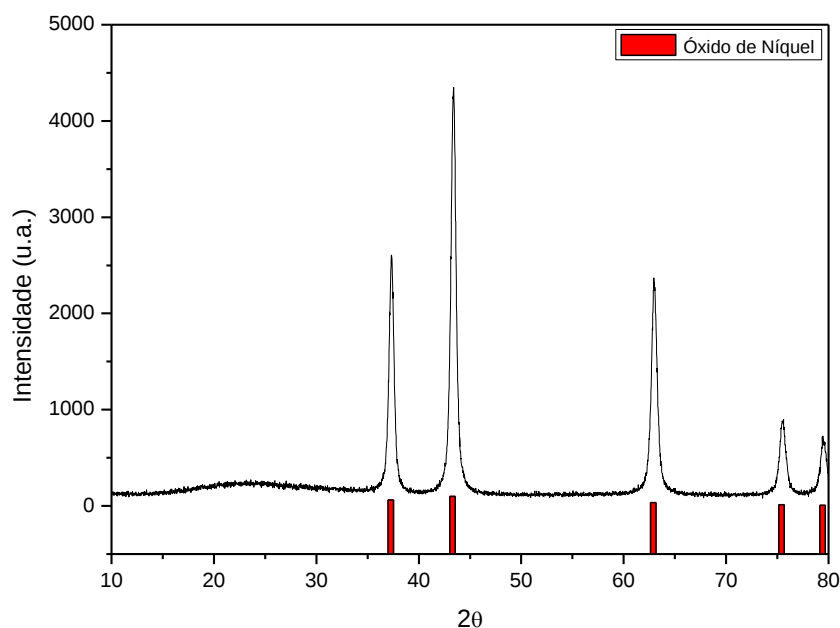


Figura 18 - Difratograma de raios X das nanopartículas de NiO.

Amostras policristalinas apresentam inúmeros cristalitos com diversas orientações com distribuição randômica. De modo geral, os cristalitos apresentam tamanhos próximos e independentes da orientação que possam ter. O tamanho médio destes cristalitos em uma determinada orientação pode ser determinado pela fórmula de Scherrer expressa pela equação que segue.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Onde θ é o ângulo em que se encontra o pico máximo e β representa a largura à meia altura do pico medido, em radianos, da equação foi obtida um tamanho de partícula da nanopáticula de NiO de ~15 nm.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRÓLITO SÓLIDO A BASE DE AGAR COM E SEM NANOPARTÍCULAS.

4.3.1 Raios-X

O agar é um polímero semicristalino constituído de grânulos. A plastificação do agar através da adição de glicerol modifica a sua estrutura. Analisando o processo em nível molecular, ocorre provavelmente a quebra das ligações de hidrogênio intermoleculares, responsável em grande parte pela cristalinidade, diminuindo a probabilidade de arranjo de uma cadeia sobre a outra. Este processo resulta em filmes de agar plastificado com predominância do estado amorfo.

A Figura 19 apresenta os difratogramas de raios X do agar em pó e dos eletrólitos a base de Agar com diferentes quantidades de nanopartículas de NiO, e medidos à temperatura ambiente. A adição de plastificantes assegura o caráter amorfo das amostras. Todos os difratogramas mostraram bandas difusas centradas em torno de $2\theta = 20^\circ$ e alguns com uma pequena banda em $2\theta = 13^\circ$. É importante salientar que a adição das nanopartículas em diferentes quantidades não modificou o caráter amorfo dos filmes.

Comparando com outros eletrólitos a base de polissacarídeos, confirma-se que a adição de plastificante assegura o caráter amorfo das amostras.

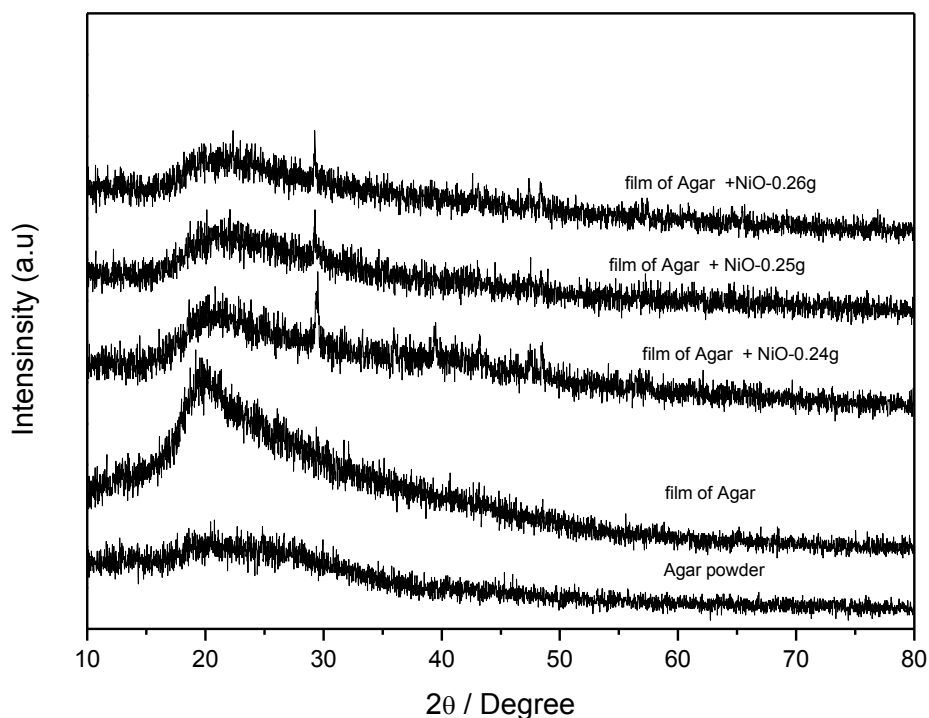


Figura 19 - Difratoigramas de raios X do Agar em pó, filme de Agar e filme de Agar com diferentes quantidades de NiO.

4.3.2 Análise termogravimétrica

Como os eletrólitos poliméricos estão sendo desenvolvidos para serem aplicados em diversos dispositivos eletroquímicos, especialmente em dispositivos eletrocromáticos e células fotovoltaicas, por isto é interessante não somente suas vantagens em relação aos valores de condutividade iônica, mas, também, seus limites de funcionamento, ou seja, a temperatura de degradação. Assim, os eletrólitos sólidos a base de Agar com e sem nanopartículas de NiO foram submetidas às análises termogravimétricas (TG), cujos resultados são apresentados nas figuras 20 e 21.

As propriedades higroscópicas das amostras também podem ser verificadas através da TG. Através dos resultados obtidos pode-se observar que os eletrólitos sólidos a base de Agar com e sem nanopartículas de NiO possuem uma quantidade de água retida de aproximadamente de 15%, a qual é eliminada no intervalo de aquecimento de 25°C a 120°C.

A saída desta água pode ocorrer até 200°C, a partir de 230 até 330°C há uma brusca perda de massa, em torno de 39 % e 59 % para os eletrólitos à base de Agar sem nanopartícula e com nanopartícula de NiO, respectivamente, cuja causa é a degradação das amostras. Esta mudança é citada na literatura como possíveis reações de hidrólise e de oxidação, seguida por reações entre 340 a 580°C, que correspondem ao estágio final de pirólise (Raphael 2010).

Também a Fig. 20 mostra, que a presença do plastificante e ácido acético no filme promove uma diminuição da temperatura de degradação das amostras estudadas. Enquanto o Agar sem nanopartículas começa a degradar a 280°C, com nanopartículas o início da degradação ocorre em torno de 300°C. Isto sugere a influência de alguns fatores, tais como, a presença de água e glicerol no filme, que favorecem a degradação do Agar e do Agar com NiO. Finalmente a perda de massa total para o filme à base de Agar sem nanopartícula é de 67 % e para o filme com nanos de NiO em torno de 62%

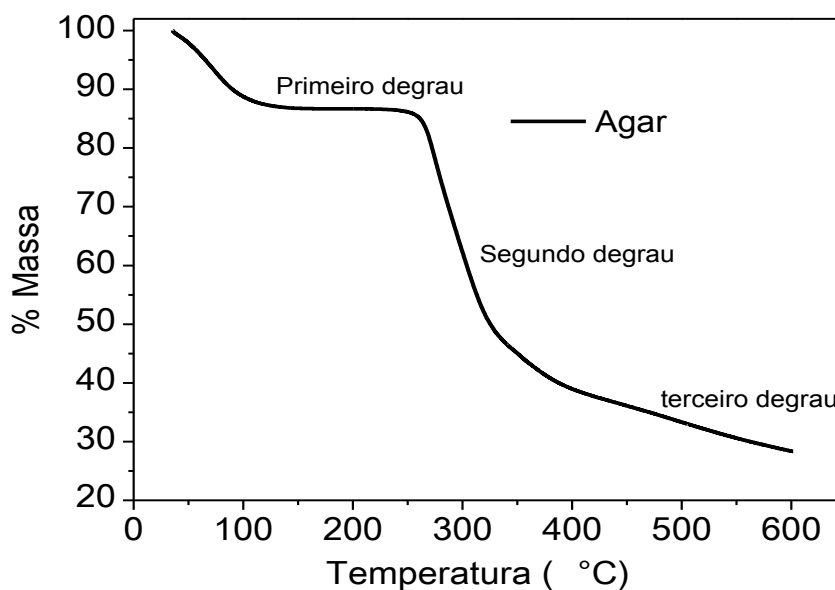


Figura 20 - Análise térmica DTG para o filme à base de Agar sem nanopartícula.

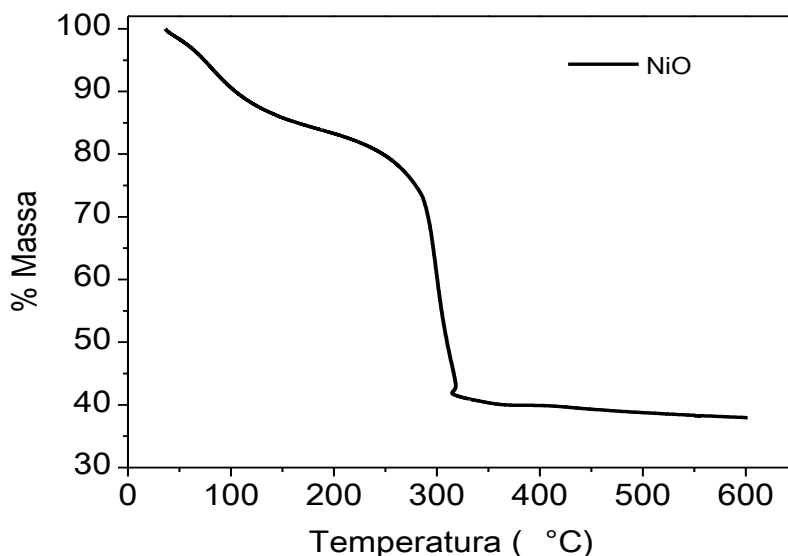


Figura 21 - Análise térmica DTG para o eletrólito a base agar com nanopartículas de NiO.

4.3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A adição de plastificante no eletrólito sólido a base de Agar, além de garantir a estrutura predominantemente amorfa dos filmes contribui para a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) dos mesmos.

Na Fig. 22 apresenta o estudo térmico para o agar, onde mostra a curva do DSC. Podemos observar que a perda de massa se dá na temperatura de fusão do Agar em 69,83°C. De acordo com o autor Y. F. Pelegrín a temperatura de fusão do agar está faixa de 74 à 94°C.

Para esta análise do agar houve uma diferença de aproximadamente 4°C. Já o calor calculado foi de 295,4 J/g sendo que o valor está de acordo com a literatura na faixa de 177 à 306 J/g.

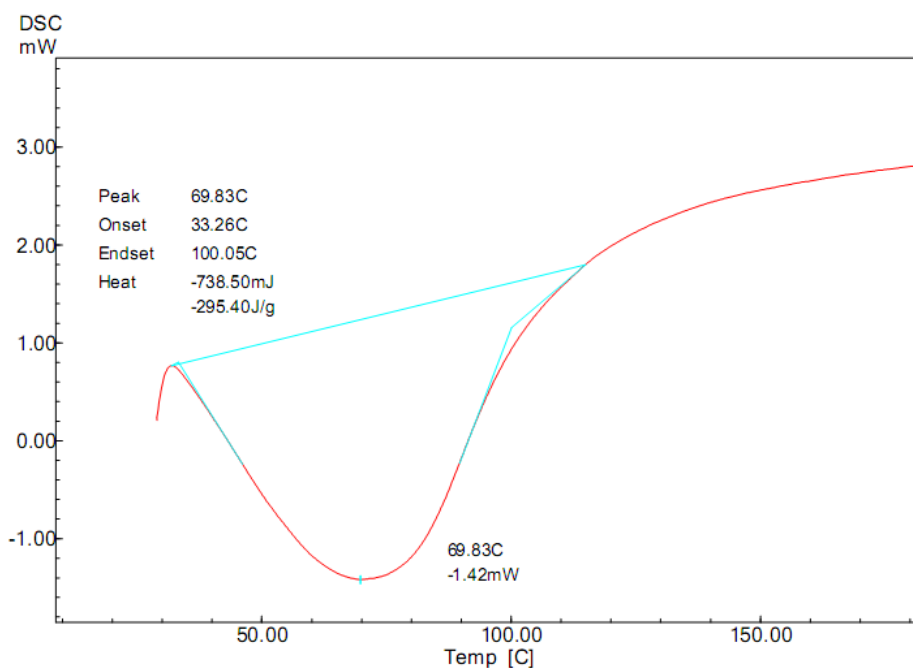


Figura 22 - Curva DSC para o filme a base de Agar sem nanopartícula

Na Fig. 23 apresenta o estudo térmico para NiO mostra um pico de 300°C. De acordo com a decomposição térmica do composto de Níquel ocorre entre 350 e 400, tendo uma maior perda de massa. Porém para a análise realizada de NiO pico foi verificado numa temperatura de 304,20 °C e o calor para essa molécula foi de 199,27 J/g

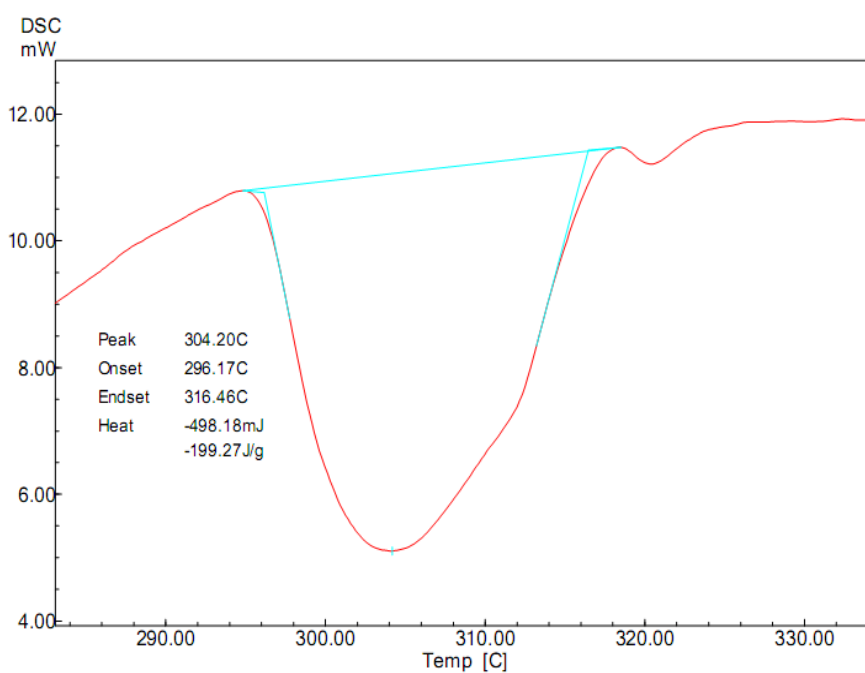


Figura 23 - Curva DSC para o eletrólito a base agar com nanopartículas de NiO.

4.3.4 Medidas de impedância dos eletrólitos sólidos a base de agar

A dependência da condutividade iônica da concentração de ácido fornece informações entre a interação entre os prótons e a matriz polimérica. A condutividade varia de acordo vários fatores, tais como o tipo de ânion ou cátion, concentração do sal ou do ácido, temperatura etc. (Raphael 2010). A condutividade iônica do eletrólito polimérico a base de agar em função da quantidade de nanopartículas de NiO a temperatura ambiente esta apresentada na Fig. 24.

Como pode ser observada, a condutividade iônica se incrementa com o incremento da concentração de nanopartículas de NiO, sendo que para 0,21 g a condutividade iônica do eletrólitos é de $1,5 \times 10^{-5}$ S/cm com o incremento das nanopartículas o eletrólito atinge seu valor máximo de condutividade a $5,19 \times 10^{-5}$ S/cm para 0.25g, para quantidade maiores a 0.25g a condutividade iônica começa a decrescer provavelmente devido a aglomeração das nanopartícula.

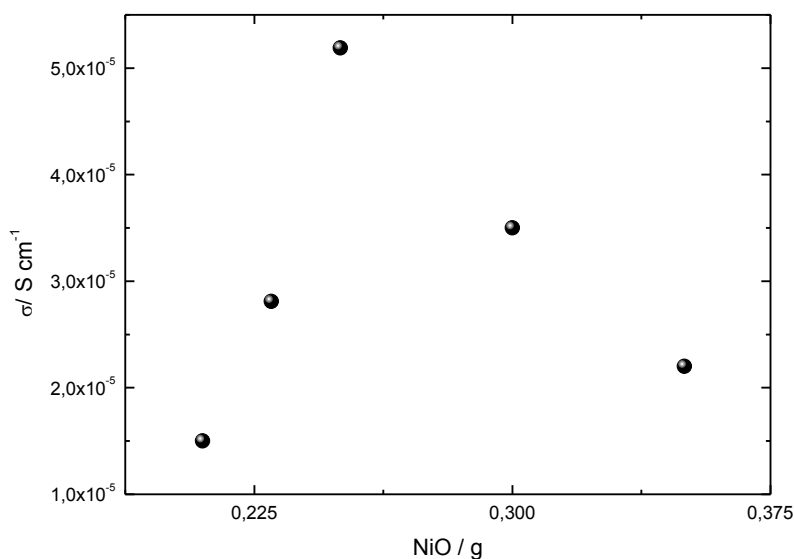


Figura 24 - Condutividade iônica do eletrólito sólido a base de agar em função da quantidade de nanopartículas de NiO.

4.3.5 Medidas de condutividade do eletrólito sólido a base de Agar sem e com nanopartículas de NiO

As Fig. 25 e Fig 26 mostram os gráficos de impedância complexa para o eletrólito a base de Agar sem e com nanopartículas de NiO medidas a diferentes

temperaturas. O intercepto do semicírculo com o eixo real dá o valor da resistência do eletrólito (R), a partir da qual, pode-se calcular o valor da condutividade iônica (conforme descrito no item 3.3.6). A condutividade aumenta de $1.4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ para $5.19 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, e de $3.32 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ para $5.14 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ como a variação da temperatura ambiente até 80°C , para agar sem nano e com nanopartícula de NiO, respectivamente. Em temperaturas mais elevadas, o movimento térmico dos segmentos da cadeia do polímero e da dissociação do ácido e melhor induzindo um aumento na condutividade iônica total. Nos gráficos de impedância tanto com nanopartículas de NiO e sem observa-se o desaparecimento do semicírculo em temperaturas elevadas. Isso indica o desaparecimento de qualquer regime capacitivo e iniciando um processo de difusão simples (Raphael 2010). Os valores diminuem com o aumento da temperatura da amostra e da mobilidade iônica, no entanto, a concentração de carga nos eletrólitos poliméricos não aumenta necessariamente com a temperatura.

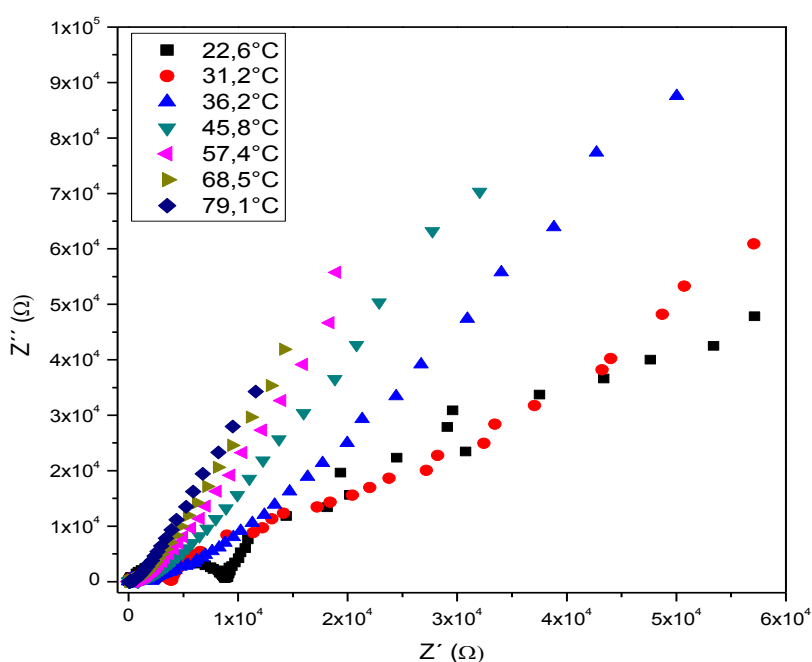


Figura 25 - Medidas de impedância do eletrólito sólido a base de agar sem nanopartícula de NiO a diferentes temperaturas.

Fonte: Tese Ellen Raphael (Raphael 2010).

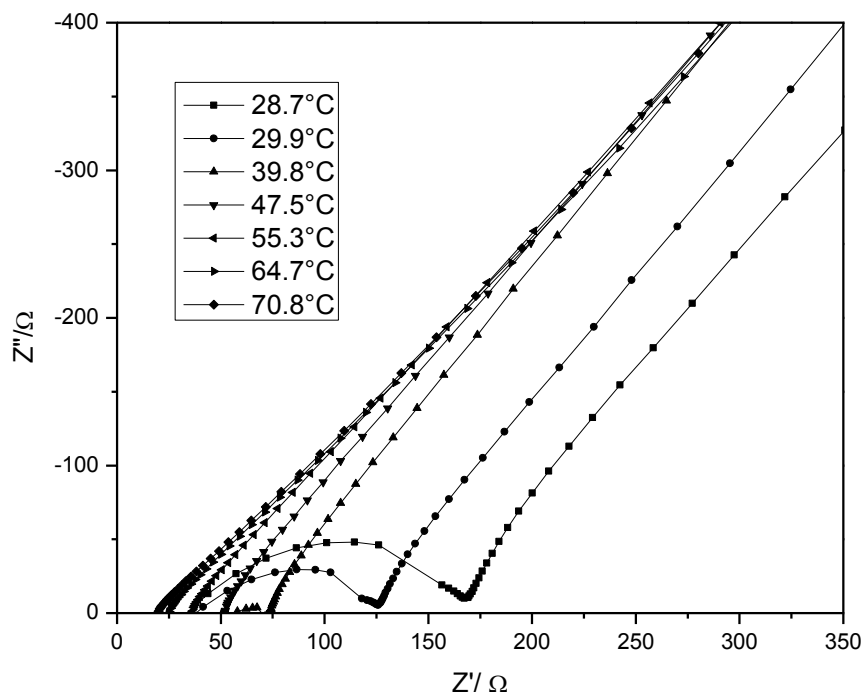


Figura 26 - Medidas de impedância do eletrólito sólido a base de agar com nanopartículas de NiO a diferente temperaturas.

4.3.6 Condutividade em função da temperatura

As medidas de condutividade iônica em função da temperatura para o eletrólito sólido a base de agar sem e com nanopartículas de NiO foram estudadas com o intuito de analisar o possível mecanismo de condução iônica.

As figuras 27 e 28 revelam um mecanismo de condução do tipo Arrhenius tanto com nanopartículas como sem, onde não há participação de movimentos da cadeia polimérica no mecanismo de condução. Segundo este mecanismo também não há transição de fase no polímero de domínio e nem na matriz formada pela adição de ácido acético. Ocorre apenas o movimento dos prótons através da cadeia polimérica, onde o aumento da condutividade com a temperatura pode ser interpretado como um mecanismo de *hopping*.

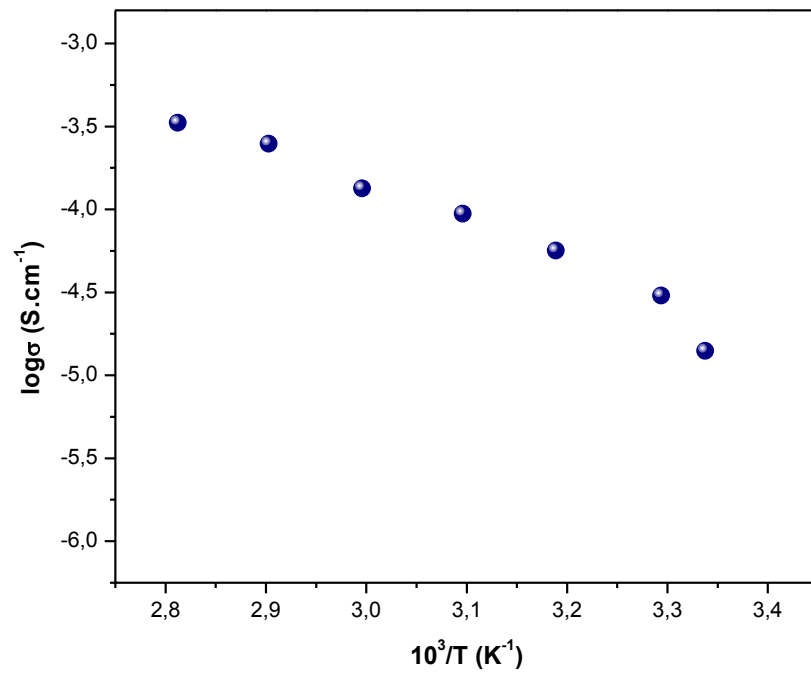


Figura 27 – Log da condutividade em função da temperatura para um filme a base de Agar sem nanopartículas de NiO.

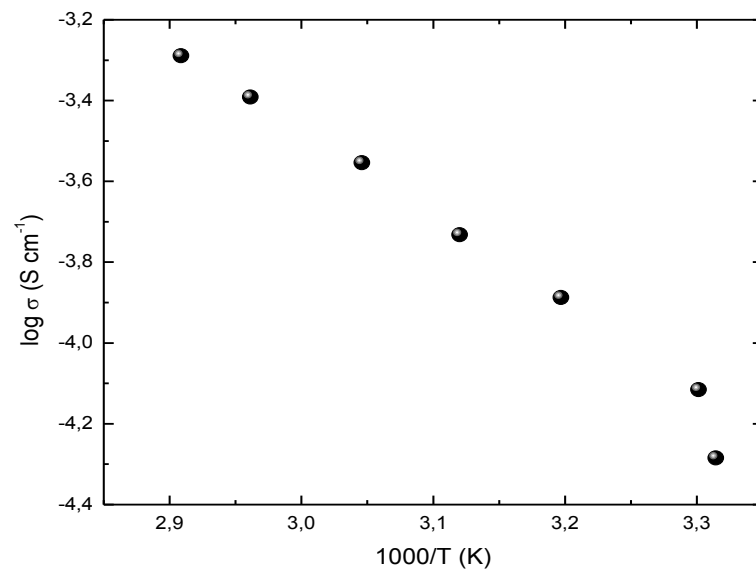


Figura 28 - Log da condutividade em função da temperatura para um filme a base de Agar com nanopartículas de NiO.

4.3.7 Caracterização óptica do eletrólito a base de Agar

A Fig. 9 apresenta o espectro de transmitância do eletrólito sólido à base de agar sem nanopartículas de óxido de níquel (NiO) para os comprimentos de onda de 250 nm até 1100 nm. A Figura 30 apresenta o espectro de transmitância do eletrólito sólido à base de agar com nanopartículas de óxido de níquel (NiO) para os mesmos comprimentos de onda. Pode-se observar que a transmitância para um $\lambda = 633$ nm é ~88 % e 75 % para o eletrólito sem nano e com nanopartículas de NiO. As propriedades óticas confirmam a transparência destes eletrólitos, a Figura 31 também apresenta a transparência do eletrólito sólido a base de Agar com nanopartículas de NiO.

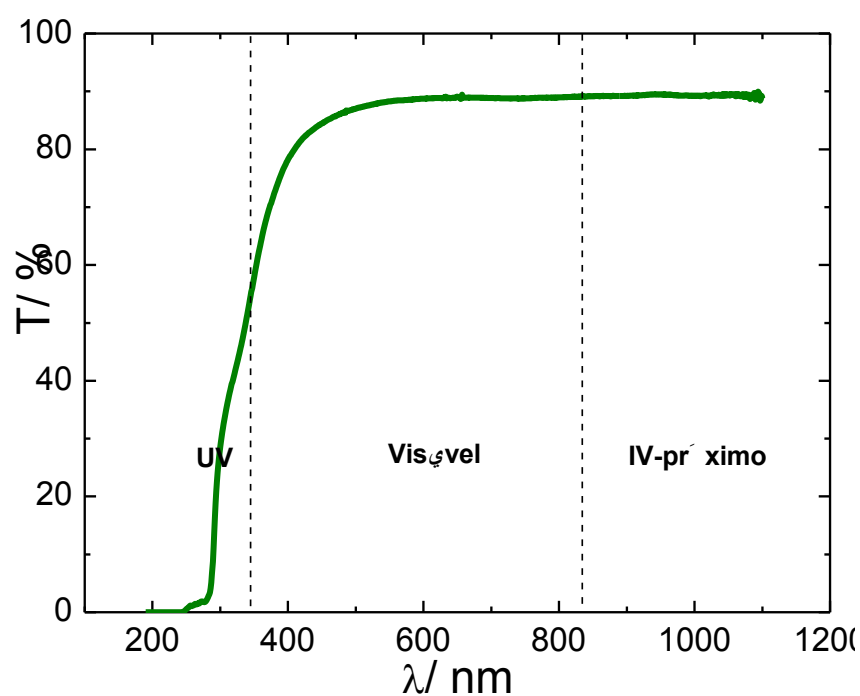


Figura 29 - Medidas de transmitância do eletrólito a base de Agar sem nanopartículas de NiO.

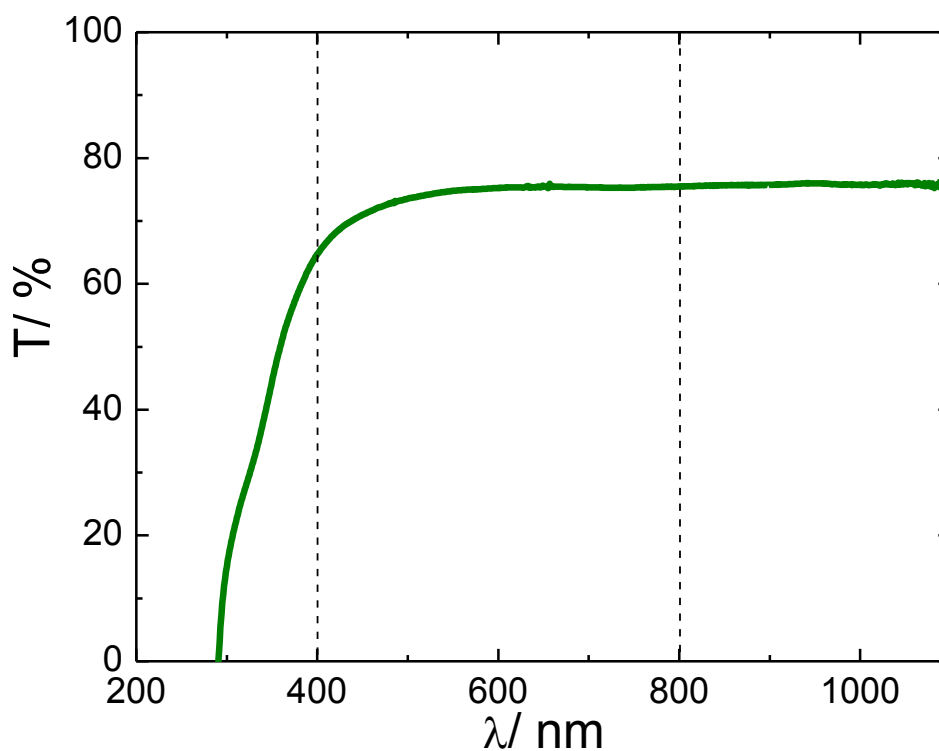


Figura 30 - Medidas de transmitância do eletrólito a base de Agar com nanopartículas de NiO.



Figura 31 - Transparência do filme com nanopartícula de NiO.

4.3.8 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A morfologia dos filmes foi visualizada através de análises por microscopia eletrônica de varredura (Figura 32). Ao observar as micrografias dos filmes nota-se que ambos os filmes apresentaram uma boa uniformidade, com superfície

homogênea e sem a presença de grânulos nem rachaduras. Desta forma conclui-se que houve boa compatibilização do material com o plastificante e com ácido acético e as nanopartículas.

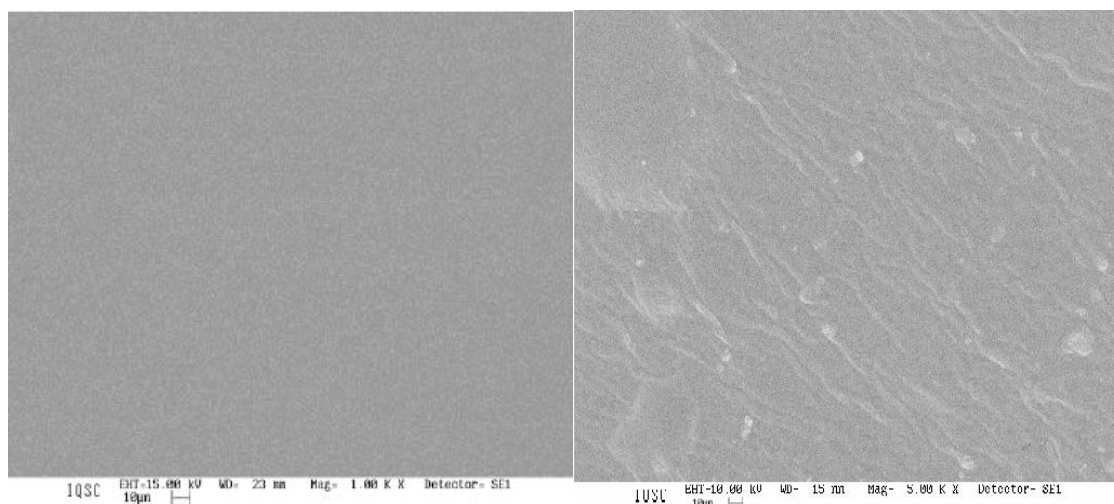


Figura 32 - Microscopia eletrônica de varredura do eletrólito sólido a base de agar sem (a) e com nanopartículas de oxido de níquel (b).

4.3.9 Microscopia de força atômica – AFM

Há duas maneiras de se caracterizar o polímetro utilizando a microscopia de força atômica no modo de contato ou no modo de *tapping*. No modo de contato, a ponta permanece em contato com a amostra, operando no regime repulsivo. No modo *tapping*, o *cantilever* está oscilando próximo de sua frequência de ressonância acima da superfície, somente em contato por breve tempo durante cada ciclo de sua oscilação.

O modo *tapping* é consequentemente o mais adequado para caraterizar eletrólitos poliméricos (Raphael 2010). A Fig. 32 apresenta as medidas de AFM do eletrólito pomérico a base de agar para a varredura de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$.

A rugosidade da superfície rms foi realizada para diferentes áreas do eletrólito obtendo-se um valor médio de 1,117nm. Também não foi observada nenhum defeito ou rachadura no filme polimérico.

As figuras 33, 34 e 35 apresentam as imagens de microscopia de força atômica dos eletrólitos sólidos à base de Agar com e sem nanopartículas.

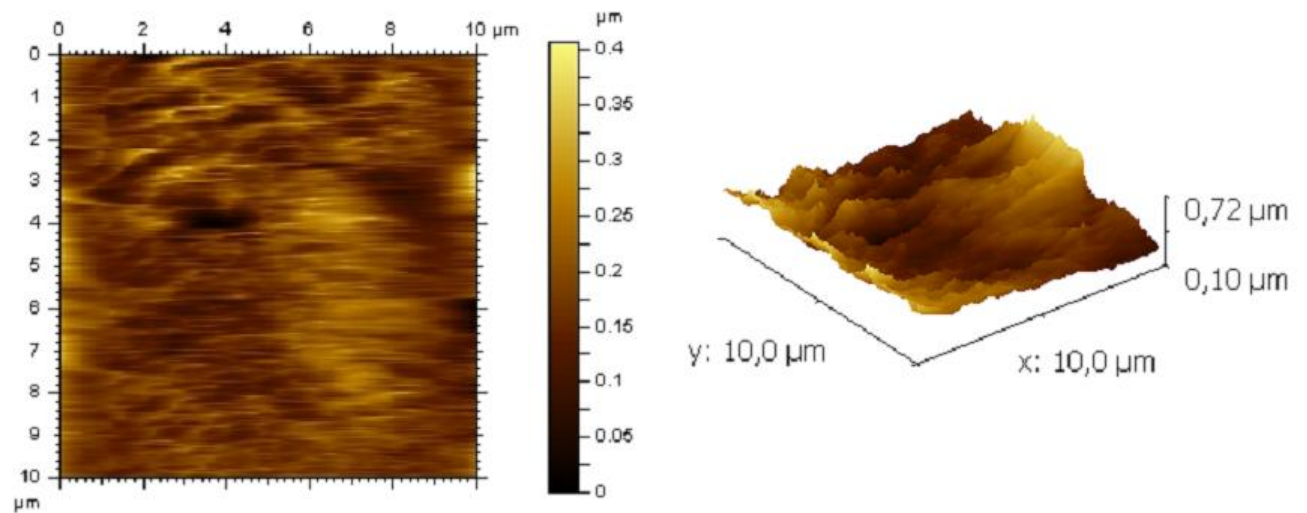


Figura 33 - Medidas de AFM do Agar sem a adição de nanopartículas de NiO.

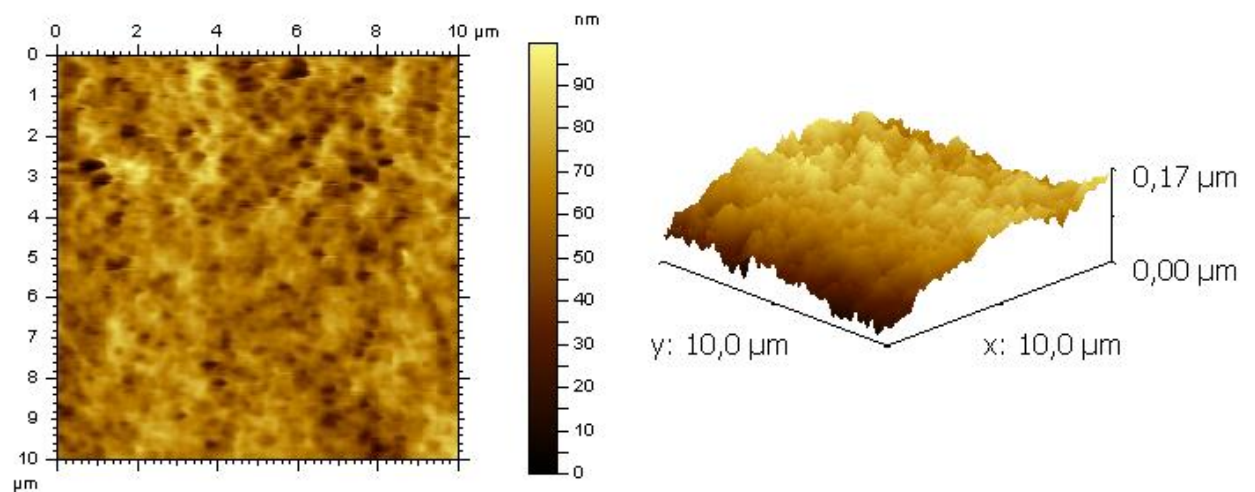


Figura 34 - Imagens do Agar com 0,24 g de nanopartículas de NiO.

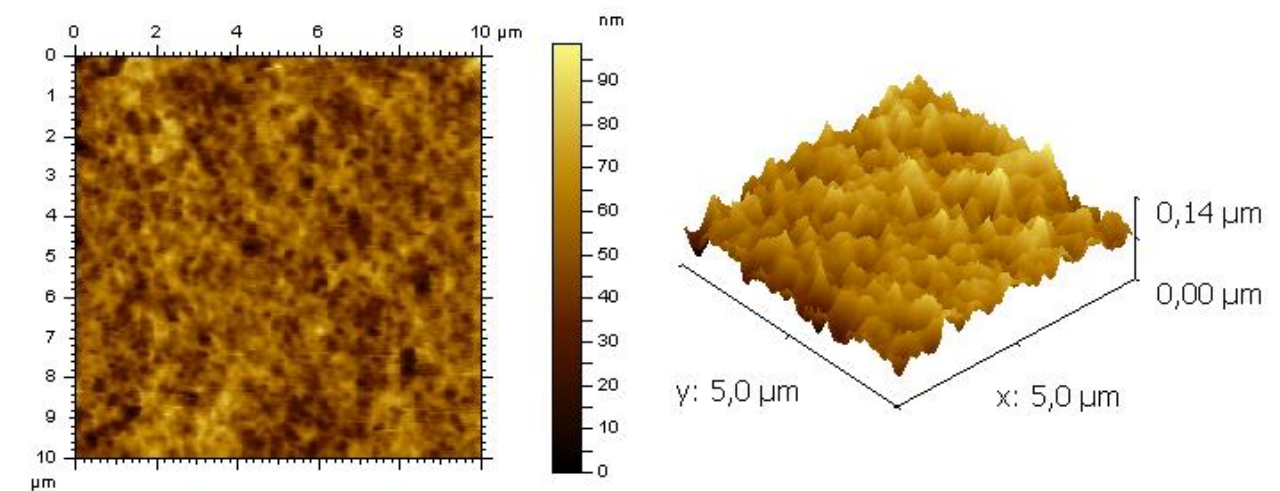


Figura 35 - Imagens do Agar com 0,25 g de nanopartículas de NiO.

Com a simples observação das figuras 33, 34 e 35 é possível vislumbrar as alterações que ocorrem na superfície das amostras como consequência direta da

adição das nanopartículas de óxido de níquel. Observamos um aumento de rugosidade das superfícies que se manifesta em proporção direta ao acréscimo de nanopartículas. Este aumento de rugosidade facilita os “saltos” dos íons e, ou, cargas que se reflete na condutividade do material.

CONCLUSÕES

Foram preparadas e caracterizadas nanopartículas de óxido de níquel, sendo o tamanho das partículas de 15 nm.

Foram preparados novos eletrólitos poliméricos a base de Agar e a influência das nanopartículas na condutividade iônica dos filmes. A quantidade de nanopartículas de NiO influencia na condutividade iônica dos eletrólitos, sendo que os valores foram de $1,4 \times 10^{-5}$ S/m e $5,19 \times 10^{-5}$ S/m a temperatura ambiente e de $3,32 \times 10^{-4}$ S/m e $5,14 \times 10^{-4}$ S/m a temperatura de 80°C para os eletrólitos a base de Agar sem nano e com nanopartículas de NiO, respectivamente.

Os resultados para ambos os filmes demonstram que as medidas de condutividade iônica em função da temperatura apresentam um comportamento do tipo Arrhenius. As medidas de difração confirmam que os filmes são predominantemente amorfos e que a adição de nanopartículas de NiO não muda o caráter amorfo dos mesmos. As micrografias MEV e AFM mostram que os filmes apresentam uma superfície homogênea e sem rachaduras. Das medidas de transmitância o eletrólito polimérico a base de Agar com as nanopartículas apresenta uma transmitância de 75 % para um $\lambda = 633$ nm.

Os eletrólitos apresentam ótimas propriedades mecânicas podendo ser utilizado em dispositivos flexíveis.

Todos estes resultados sugerem que este tipo de eletrólito é bastante atrativo para ser utilizado num dispositivo eletrocromico

REFERÊNCIAS

- ADAM, G.; GIBBS, J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. **Journal of Chemical Physics**, v. 43, p.139-146, 1965.
- AGRAWAL, R.C.; PANDEY, G.P. Solid polymer electrolytes: materials and battery applications: an overview. *Journal of Physics. D: Applied Physics*. n. 41, 2008.
- AKCELRUD, L. **Fundamento da ciência dos polímeros**, Manole, 2007, 288 p.
- ARGUN, A. A.; AUBERT, P.H.; THOMPSON, B.C., I. SCHWENDEMAN, C. L. GAUPP, J. HWANG, N. J. PINTO, D. B. TANNER, A.G MACDIARMID, J. R. REYNOLDS. **Chemical. Materials**, v.16, n. 23, p. 4401-4412, 2004.
- ASLAN, A.; ÇELIK, S.; BOZKURT, A. Proton conducting proprieties of the membranes based on poly(vinyl phosphoric acid) grafted poly(glycidyl methacryalte). **Solid State Iônics**, v. 180, p.1240-1245, 2009.
- AWADHIA, A.; AGRAWAL, S. L. Structural thermal and electrical characterizations of PVA:DMSO:NH₄SCN gel electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 178, p. 951-958, 2007.
- AZENS, A.; AVENDANO E.; BACKHOLM, J.; BERGGREN, L.; GUSTAVSSON, G.; KARMHAG, R.; NIKLASSON, G.A.; ROOS, A.; GRANQVIST, C.G. *Materlal. Science. Engineering B* 119, p. 214, 2005.
- BAEKLAND, L.H. Some aspects of industrial chemistry – uberhaupt alle Aldehyde unter geeigneten, **The Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 5, p. 506, 1913..
- BARBOSA, P. C. V. **Desenvolvimento de novos electrólitos poliméricos sólidos**. 2010, 292p. Tese (Doutorado em Ciências) - Área de Química da Universidade do Minho, Braga, Portugal.
- BASTIOLE, C. Global status of the production of biobased packagin materials. In: **THE FOOD BIOPACK CONFERENCE**, 2000, Copenhagen. Proceedings. Copenhagen: VCH, p. 2-7, 2000.
- BINNING, G.; ROHRER, H.; GERBER, Ch.; WEIBEL, E. Surfaces studies by scanning tunneling microscopy. **Phys. Rev. Let.**, v.49, n.I, p.57-61, 1982.
- BINNING, G.; QUATE, C.F.; GERBER, Ch. Atomic force microscope. **Phys. Rev. Let.**, v.56, n.9. p.930-933, 1986.

BLONSKY, P. M.; SHRIVER, D. F.; AUSTIN, P.; ALLCOCK, H. R. Complexformation and ionic-conductivity of polyphosphazene solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 18-19, p. 258, 1986.

BRAGA, Laura Caixeta. **Estudo de aspectos de eficiência energética de edificações com uma abordagem de automação predial**. 2007. 164 f. Dissertação (Mestrado em Energia Elétrica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

Bruce, P.G., Structure and electrochemistry of polymer electrolytes, **Electrochimica Acta**, 40, p.2077-2085, 1995.

Bruce, P.G.; Krok, F.; Vincent, C.A., Preparation and Characterisation of PEO-Hg(ClO₄)₂ Complexes and some Thoughts on Ion Transport in Polymer Electrolytes, **Solid State Ionics**, 27, p.81-88, 1988.

CARAM, R. SICHIERI, E., AGNIESZKA, P. Vidros que mudam de cor. **EduvaldoSichieri e AgnieszkaPawlicka**, FINESTRA Edição, 35 Dezembro de 2003.

CARAM, R. SICHIERI, E., AGNIESZKA, P. Vidros que mudam de cor. **FINESTRA**, 35ª ed., 2003.

CARMODY, J; SELKOWITZ, S; HESCHONG, L; **Window System for High-Performance Buildings**. W. W. Norton & Company. New York – London, 2004.

CHIANG, C. K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y.W.; HEEGER, A.J.;SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; GAU, S.C.; MACDIARMID, A.G.. Electrical-conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p.1098-1101, 1977.

CHUNG, S. H.; WANG, Y.; GREENBAUM, S., BZDUCHA, D.; ZUKOWSKA, G.; WIECZOREK, W.; Characterization of perdeuterated H₃PO₄-doped nonaqueous gel electrolytes using ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 46, p.1651–1655, 2001.

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

CONDE, Luís Miguel dos Santos. **Polímeros naturais para aplicações biomédicas**. 2011, 79f. Dissertação (Mestrado - Escola de Ciências), Universidade do Minho, Braga Portugal.

CORREIA, N.; COSTA, C.; GONÇALVES, A.; PEREIRA, S.; FORTUNATO, E.; MARTINS, R., *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, v. 21, p. 2, 2009.

COWIE, J.M.G. **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**. Second edition ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional,1994.

DAI, Y., GREENBAUM, S., GOLODNITSIK, D., ARDEL, G., STRAUSS, E., PELED, E., ROSENBERG, Y., Lithium-7 NMR studies of concentrated LiI/PEO-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 106, p. 25-32, 1998.

DE PAOLI, M.A.; NOGUEIRA, A.F.; MACHADO, D.A.; LONGO, C., All-polymeric electrochromic and photoelectrochemical devices: new advances. **Electrochim. Acta**, v. 46, 2001, p. 42-43.

DEPARTMENT OF CHEMISTRY. Colorado State University. 2010. Disponível em: <<http://www1.chm.colostate.edu/index.html>>. Acesso em:

DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Starch based solid polymer electrolytes. Molecular Crystals and Liquid Crystals, **Science and Technology**. Section A. Molecular Crystals e Liquid Crystals, v. 374, p. 561-68, 2002.

DRAGUNSKI, Douglas Cardoso. **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido**. 2003, 163f. Tese (Doutorado Instituto de Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

DU, J. F.; BAI, Y., PAN W.Y.; CHU, and QIAO, L. J., Characteristics on protonconducting polymer electrolyte, based on chitosan acetate complexed with $\text{CH}_2\text{COONH}_4$, **Journal of Science** Parte B, Polymer Physics, v. 47p. 544-49, 2009.

FENTON, D.E., PARKER, J.M., WRIGTH, P.V., Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). **Polymer**, v. 14, p. 589, 1973.

FEUILLADE, G.; PERCHE, P. Electrochemistry. **Journal of Applied**. v.5, 1975, p.63. FUENTES, S.; RETUERT, P.J.; GONZÁLES, G. Lithium ion conductivity of molecularly compatibilized chitosan-poly(aminopropyltriethoxysilane)-poly(ethylene oxide) nanocomposites. **Electrochimica Acta**. v.53, p.1417-21, 2007.

GAO, H.; QIFENG TIAN; LIAN, K., Polyvinyl alcohol-heteropoly acid polymer electrolytes and their application in electrochemical capacitors. **Solid State Ionics**, v 181, p. 874-876, 2010.

GELLER, H. S. **O Uso Eficiente da Eletricidade**: uma estratégia de desenvolvimento para o Brasil. Rio de Janeiro: INEE – Instituto Nacional de Eficiência Energética, 1944.

GHISI, E. **Desenvolvimento de uma metodologia para retrofit em sistemas de iluminação: estudo de caso na Universidade Federal de Santa Catarina**. 1997 246p. Dissertação (Mestrado Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

GLATZHOFFER, D. T.; ERICKSON, M. J.; FRECH, R.; YEPES, F.; FURNEAUX, J. E. Polymer electrolytes based on cross-linked poly(ethylenimine) hydrochloride/phosphoric acid systems, **Solid State Ionics**, v. 176, p. 2861-65, 2005

GAZOTTI, W. A; CASALEBORE-MIC JR. CASALBORE-MICELI, G.; GERI, A. DE PAOLI, M.A., A solid-state electrochromic device based on two optically complementary conducting polymers. **Advanced. Materials**. Weinheim, GE, v.10, p. 60, 1998.

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

GRANQVIST, C. G.; AZENS; HJELM, L.; KULLMAN,G. A.; NIKLASSON, D.; RONNOW, M., MATTSSON,S.; VESZELEI, M. VAIVARS, G., Recent advances in electrochromics for smart windows applications. **Solar Energy** 63, p. 199-216, 1998.

GRAY, F. M. **Solid Polymer Electrolytes** – Fundamentals and Technological Applications, VCH Publishers, 1991, Reino Unido, 1.Ed., Cap. 2-4, 6 e 10.

GRAY, F.M., **Polymer Electrolytes**. The Royal Society Monographs, United Kindon, 1997, Edition 1, Cap 1, 2 e 4.

GRAY, F.; ARMAND, M.; **Energy Storage Systems for Electronics**, ed. T. Osaka, M., Datta Gordon and Breach Science Publishers, Amesterdan, 2000, 1. Ed., Cap. 10.

HECKNER, K.H.; KRAFT, A. Similarities between electrochromic windows and thin film batteries. **Solid State Ionics**, Berlin, p.152-3, 2002.

HIRANKUMAR, G.; SELVASEKARAPANDIAN, S.; BHUVANESWARI, M. S.; BASKARAN, R.; VIJAYAKUMAR, M. Ag⁺ ion transport studies in a polyvinyl alcohol-based polymer electrolyte system. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.10, n.4, p.193-97, 2006.

JAMALUDIN, A.; MOHAMAD, A. A., Application of liquid gel polymer electrolytes base on chitosan-NH₄NO₃ for proton batteries, **Journal of applied Polymer Science**, v. 118, p. 1240-43, 2010.

JANE, J.; LIM, S.; PAETAU, I.; SPENCE, K.; WANG, S. **Biodegradable plastics made from agricultural biopolymers**. Whashington: ACS, Cap. 6, p. 92-100, 1994.

JEFFREY, K. R.; WIECZOREK, W.; RADUCHA, D.; STEVENS, J. R., Dynamics of the hydrogen and phosphate ions in proton conducting gel D₃PO₄ electrolytes: A H-2 and P-31 nuclear magnetic resonance study. **Journal of Physics and Chemical B**, v. 110,. p. 7474-7482, 1999.

JEFFREY, K. R.; ZUKOWSKA, G. Z.; STEVENS, J. R.; Dynamics of the hydrogen and phosphate ions in proton conducting gel/D₃PO₄ electrolytes: A H² and P³¹ nuclear magnetic resonance study. **Journal of Physics and Chemical B**, v. 119, p. 2422, 2003.

KADIR, M. F. Z.; EO, L. P.; MAJID, S. R.; AROF, A. K. Conductivity studies on plasticized PEO/chitosan proton conducting polymer electrolytes. **Materials Reserarch Innovation**, v. 13, n.3, p. 259, 2009.

KADIR, M. F. Z.; MAJID, S. R.; AROF, A. K. Plasticised chitosan-PVA blend polymer electrolytes based proton battery. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 1475-82, 2010.

KELLY, I. E.; OWEN, J. R.; STEEL, B. C. H. Poly(ethyleneoxide) electrolytes for operation at near room-temperature. **Journal of Power Sources**, v. 14, n. 13, p.13-21, 1985.

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

LAMBERTS, Roberto; DUTRA, Luciano e PEREIRA, Fernando. **Eficiência Energética na Arquitetura**. Editora PW - São Paulo, 1997.

LAUENSTEIN, A.; JOHANSSON, A.; TEGENFELDT, J., Water Absorption of the Polymer Electrolyte Systems $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{PEO}_n$ and $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{PEO}_n$ **Journal of Electrochemical Society**, v.141, p.1819, 1994.

LOPES, A. C. T. **Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos baseados em Zeólitos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade do Minho, Braga, Portugal.

LOURENÇO, A. Y.. Recherches sur les composés polyatomiques. **Annales de Chimie et de Physique**. v.. 67, 1863, p. 257.

MAGISTIS, A.; MUSTARELLI, P.; QUARTARONE, E.; TOMASI, C. Transport and properties of (PEO)(n)-LiPF₆ electrolytes for super-ambient applications. **Solid State Ionics**, v. 136-137, p.1241-47, 2000.

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

MAJID, S. R.; AROF, A. K. Electrical behavior of proton-conducting chitosan-phosphoric acid-based electrolytes. **Physica B**, v. 390, p. 209-15, 2007.

MALISCA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2006.

MARCONDES, R.F.M.S.; D'AGOSTINIA, P.S.; FERREIRA, J.; GIROTTO, E.M.; PAWLICKA, A.; DRAGUNSKI, D.C. Amylopectin-rich starch plasticized with glycerol for polymer electrolyte application. **Solid State Ionics**, v. 181, p.586-591, 2010.

MASTRAGOSTINO, M. **Applications of Electroactive Polymers**, Ed. B. Scrosati, Chapman and Hall, Londres, Cap. 7, 1993.

MATTOS, R. I. **Estudo de condutores protônicos a base de macro moléculas naturais**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, 2011.

METHA, M., **Study of Adaptive Phase Alignment of an Array Aperture for Optical Heterodyne Communications**. 1994. PhD Thesis, University of St. Andrews, UK.

MISSAN, H. S. and SEKHOM, S. S. Ion transport mechanism in proton-conducting gel-type electrolytes: solvent and polymer effects. **Ionics**, v. 15, p.635- 42, 2009.

MORAWETZ, H. **Angewandte. Chemie International Edition** – Wiley Online Library 26 ed. 1987.

MORITA, M.; SUMI, N.; YOSHIMOTO N.; EGASHIRA, M. Proton-Conducting Non-Aqueous Gel Electrolyte for a Redox Capacitor System **Electrochemistry**, v. 75, p. 641, 2007.

MUNRO, B; CONRAD, P.; KRAMER, S.; SCHIMIDT, H.; ZAPP, P. Development of electrochromic cells by the sol-gel process. **Solar Energy Material and Solar Cells**. v. 54, n. 1-4, p.131-37, 1998.

NG, L. S.; MOHAMAD, A. A. Effect of temperature on the performance of the proton batteries based on chitosan-NH₄NO₃ – EC membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p.653-57, 2008.

OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, v. 23, n.1, p.1-9, 1999.

PAWLICKA, A.; DANCZUK, M.; WIECZOREK, W.; ZYGADLO-MONIKOWSKA, E. Influence of plasticizer type on the properties of polymer electrolytes based on chitosan. **Journal of Physical Chemistry. A Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment, & General Theory**, v.112, p.8888-95, 2008.

PAWLICKA, A., SABADINI, A., RAPHAEL, E.; DRAGUNSKI, D. **Ionic conductivity thermogravimetry measurements of starch-based polymeric electrolytes**. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Philadelphia, v. 485, 2008, p.804.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**. 85, p. 3533, 1963.

PLOCHARSKI, J.; WIECZOREK, W.; PRZYLUSKU, J. Mixed solid electrolytes based on poly(ethylene oxide). **Applied Physic at Solid and Surfaces**, v. 49, p.55-60, 1989.

PROCEL. Programa Nacional de Conservação de Energia Elétrica. **Conservação de Energia: Eficiência Energética de Instalações e Equipamentos**. Itajubá: FUPAI, 2001.

PRZYLUSKU, J., POLTARZEWSKI, Z.; WIECZOREK, W.; Proton-conducting hydrogel membranes. **Polymer**, v.39, p. 4343, 1997.

PRZYLUSKU, J.; WIECZOREX, W. Increasing the conductivity of polymer solid electrolytes a review. **Solid State Ionics**, v. 36, p.165-9, 1989.

PYUN, J.; MATYJASZEWSKI, K. Synthesis of nanocomposites organic / inorganic hybrids materials using controlled "living" radical. **Chemistry of Materials**, v.13, p. 3436-3448, 2001.

QIAO, J.; YOSHIMOTO, N.; ISHIKAWA, M.; MORITA, M.; A Proton Conductor Based on a Polymeric Complex of Poly(Ethylene Oxide)-Modified Poly(Methacrylate) with Anhydrous H_3PO_4 ., **CHEMISTRY OF MATERIALS, ACS AMERICAN CHEMICAL SOCIETY**, v.15, p.2005-2010, 2003.

RAPAHÉL, Ellen. **Estudo de eletrólitos poliméricos à base de agar para aplicação em dispositivos eletrocrômicos**. 147 fls. Tese (Doutorado - Instituto de Química), Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2010.

RATNER, M. A.; SHRIVER, D. F.. Ion transport in solvent-free polymers. **Chemical Reviews**, n. 88, p.109-124, 1988.

REGIANI, A. M. **Eletrólitos sólidos Poliméricos à Base de Polissacarídeos: Síntese e Caracterização**. 2000, 161f. Tese (Doutorado – Instituto de Química), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

ROCHA, W. X. A Espectrometria, **Química 2000**, 1999.

SCROSATI, B. **Applications of Electroactive Polymers**. 1. ed. New York, Chapman & Hall, 1993, 354p.

SCROSATI, B., **Applications of Electroactive Polymers**. Ed. B. Scrosati, Chapman and Hall, Londres, 1993, cap. 8.

SCROSATI, B. VINCENT, C.A. Polymer Electrolytes: The Key to Lithium Polymer Batteries. **MRS Bulletin** 25, p.28. 2000.

SELVASEKARAPANDIAN, S.; HIRANKUMAR, G.; KAWAMURA, J.; KUWATA, N.; HATTORI, T. 1H solid state NMR studies on the proton conducting polymer electrolytes. **Materials letters**, v. 59, p.2741-45, 2005.

SIEKIERSKI, M.; WIECZOREK, W.; PRZYLUSKU, J., AC conductivity studies of composite polymeric electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 43, p.1339-42, 1998.

SILVA, C. J. R. **Preparação e caracterização de eletrólitos poliméricos**.1996, 219f, Tese (Doutorado em Ciências) Universidade do Minho, Braga, Portugal.

SILVA, M. M., BARBOSA, P. C., RODRIGUES, L. C. "New developments in conducting Polymers based on commercial gelatin" ECS Transactions, HI , Volume 16, nº51, p.413-419, Annual Report of Research Activities, Chemistry Research Centre – Electrochemistry and Environment, Universidade do Minho, 2009.

SILVA, V.P.R.; CALIMAN, V.; SILVA, G.G. Polymers with ionic conductivity fundamental challenges and technological potential. **Polymers**, v.15, n. 4, p. 249-55, 2005.

STAUDINGER, H. Über Polymerisation. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 53, p. 1073, 1920.

SVEDBERG, T. Ultrazentrifugale Dispersitätsbestimmungen an Eiweißlösungen Kolloid-Zeitschrift. Volume 51, Issue 1, pp 10-24, 1930.

TANZELLA, F. L., BAILEY, W., FRYDRYCH, D., FARRINGTON, G. C., Ion Transport in PEG-Alkali Salt Complex Polymeric Electrolytes. **Solid State Ionics**, SE, p.681, 1981.

THE MERCK INDEX. **An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biological**. 13. ed. Whitehouse Station: Merck Research Laboratories, p.3832, 2001.

VIEIRA, D. F.; PAWLICKA, A. Optimization of performances of gelatin/LiBF₄ based polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.55, p.1489-94, 2010.

VIEIRA, D. F.; AVELLANEDA, C.; PAWLICKA, A. Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p.1404-08, 2007.

VIEIRA, D.F.; AVELLANEDA, C.; PAWLICKA, A. A Optimization of performances of gelatin LiBF₄ based polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 1489-94, 2010.

VINCENT, C.A. **Electrochemical Science and Technology of Polymers**, v. 2, ed. Linford, R.G., Elsevier, London, 1990, Cap. 2.

WADERHAUG, H.; SODERMAN, O.; TOPGARD, D. Self-diffusion in polymer systems studies by magnetic field-gradient spin-echo NMR methods. **Progress in Nuclear Magnetic Spectroscopy**. v. 56, 2010, p. 406-25.

WESTON, J. E.; STEELE, B.C.H., Effects of preparation method on properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 7, p. 81-88, 1982.

WIECZOREK, W.; FLORIANCZYK, Z.; STEVENS, J.R.. Composite polyether based solid electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.40, p.2251-2258, 1995.

WIECZOREK, W.; RADUCHA, D.; ZALEWSKA, A.; STEVENS, J. R., Effect of salt concentration on the conductivity of PEO-based composite polymeric electrolytes. **Journal of Physics and Chemical B**, v. 102, p.8725-31, 1998.

WIECZOREK, W.; SIEKIERSKI, M., A description of the temperature dependence of the conductivity for composite polymeric electrolytes by effective medium theory. **Journal of Applied Physics**, v. 76 , n. 4, p.2220-2226, 1994.

WIECZOREK, W.; STEVENS, J. R., Proton transport in polyacrylamide based hydrogels doped with H_3PO_4 or H_2SO_4 . **Polymer**, v. 38, p.2057-2065, 1997.

WIECZOREK, W.; STEVENS, J. R.; PRZYLUSKU, J. Composite polyether based solid electrolytes. The lewis acid-based approach. **Solid State Ionics**, v. 85, p. 63-72, 1996.

WIECZOREK, W.; SUCH, K.; CHUNG, S. H.; STEVENS, J. R. Comparison of properties of composite polymeric electrolytes based on the oxymethylene-linked poly(ethylene oxide) NaClO_4 electrolyte with polyacrylamide or Al_2O_3 additives. **Journal of Physics and Chemical B**, v. 98. p.9047-55, 1994.

WIECZOREK, W.; ZUKOWSKA, G.; BORKOWSKA, R.; CHUNG, S. H.; GREENBAUM, S., A basic investigation of anhydrous proton conducting gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.46, p.1427-1438, 2001.

WILLARD, H. H.; MERRITT, L. L. JR.; DEAN, J. A.; SETTLE, F. A. JR. Instrumental Methods of Analysis, **Wadsworth Publishing Company**, 1981, Cap. 20.

WRIGHT, P. V. Eletrical conductivity in ionic complex of poly(ethylene oxide). **British Polymer Journal**, v. 7, p.319-27, 1975.

YANG, L., ZHANG, A., QIU, B., YIN, J., LIU, Q., Effects of thermal history on lithium salt-poly(ethylene oxide) complex polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 28-30, 1988, p.1029-1031.