



Eletrólitos Sólidos Poliméricos a partir da Hidroxietilcelulose



Gilmara de Oliveira Machado¹, Agnieszka Pawlicka², Everton Hillig¹, Waldir Nagel Schirmer³

¹Departamento de Engenharia Florestal – Universidade do Centro-Oeste (UNICENTRO), PR 153 – km 07, Riozinho, 84500-000, Irati/Paraná, gilmaramachado@yahoo.com.br / hillig@hotmail.com

²Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São Carlense 400, Cx.P. 780, 13566-590, São Carlos/SP – Brasil; email: agnieszka@iqsc.usp.br

³Departamento de Engenharia Ambiental – Universidade do Centro-Oeste (UNICENTRO), PR 153 – km 07, Riozinho, 84500-000, Irati/PR, wanasch@yahoo.com.br

RESUMO

Eletrólito sólido polimérico consiste em um sal dissolvido em uma matriz (no caso o polímero) formando uma solução sólida condutora de íons. O polímero deve possuir algumas propriedades para sua aplicação como eletrólito, tais como ter um caráter amorfo, solvatar íons, baixa temperatura de transição vítrea, estabilidade eletroquímica e dimensional, resistência mecânica e possibilidade de formar filmes ou pastilhas. Neste trabalho serão apresentados os resultados da obtenção de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do derivado de celulose - hidroxietilcelulose (HEC). A HEC foi modificada fisicamente por meio de plastificação com glicerol. A adição do sal perclorato de lítio, em diferentes concentrações, na matriz plastificada resultou na obtenção de eletrólitos sólidos na forma de filmes. A caracterização destes eletrólitos foi realizada com técnicas básicas de caracterização de materiais como: análises térmicas (DSC), medidas espectroscópicas (IR, UV/VIS) e, como a mais importante, medidas de condutividade iônica utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Introdução

A produção, estocagem e distribuição de energia estão entre as principais preocupações da indústria e sociedade modernas. O desenvolvimento de novos materiais sólidos para aplicação como eletrólitos oferece oportunidade para criação de novos sistemas de geração e armazenamento de energia elétrica que poderão revolucionar muitas áreas da indústria. O desenvolvimento espacial, criação de novos tipos de memória e nova arquitetura de computadores, baterias, sensores, janelas eletrocromáticas e fotocromáticas são áreas que poderão ser beneficiadas com o desenvolvimento de condutores iônicos sólidos^(1,2).

Geralmente, a condutividade iônica é associada a líquidos, mas pode ocorrer também no estado sólido como géis, cerâmicas ou polímeros. Os primeiros materiais utilizados para substituição dos eletrólitos líquidos foram os géis poliméricos, ou seja, materiais poliméricos com grande quantidade de plastificante adicionada à sua composição. Estes sistemas mostraram bom desempenho relacionado à alta mobilidade iônica e alta concentração de transportadores de carga. Entretanto, não possuem estabilidade química e eletroquímica adequadas. Foram também bastante

pesquisados os eletrólitos sólidos à base de poli(óxido de etileno) (PEO) com perclorato de lítio (LiClO_4) dissolvido. Este eletrólito possui boa condutividade iônica somente à determinadas temperaturas (na faixa de 60 a 80°C). O PEO também apresenta desvantagens de envelhecimento e ressecamento com o tempo, o que resulta em sua curta durabilidade

Entre vários tipos de condutores iônicos investigados na última década como Ormolytes^(10,11) ou poliméricos, à base de poli(óxido de etileno-b-amida-6)⁽¹²⁾, encontram-se materiais baseados em precursores polissacarídeos^(13,14). Estes precursores são bastante interessantes, principalmente devido à sua grande disponibilidade na natureza, além de seu caráter renovável e biodegradável. Eles podem ser extraídos de resíduos orgânicos como bagaço de cana-de-açúcar, restos de madeira, fibras de algodão, entre outras fontes.

Os polímeros e as fibras naturais têm suscitado um interesse crescente nos últimos anos, em nível mundial, em parte devido à busca de produtos que provoquem menor impacto ambiental assim como pelas propriedades intrínsecas destes polímeros e fibras. O Brasil é sem dúvida um país que possui um dos maiores potenciais em biomassa do mundo, além da maior extensão territorial com possibilidade de cultivo. A exploração sistemática destes recursos, visando um desenvolvimento sustentado e aplicações diversificadas daquelas que já são consideradas atualmente, pode representar inclusive uma forte alternativa de emprego no setor agrícola⁽¹⁸⁾.

Logicamente, para que os polímeros e fibras naturais substituam, na medida do possível, os sintéticos, deve haver competitividade em termos de custo e propriedades. Deve-se salientar que, considerando-se o avanço da legislação referente a impacto ambiental, em alguns casos o benefício obtido quando um material biodegradável substitui um material que não o seja, supera o efeito de um eventual acréscimo no custo.

Uma idéia bastante viável, e que vem ganhando um grande interesse dos pesquisadores, é a utilização da biomassa vegetal como matéria-prima para substituição dos polímeros sintéticos. Isso implica na produção de materiais biodegradáveis, os quais não poluirão o meio ambiente, como também seriam de baixo custo comparado com as matérias-primas comumente utilizadas. Desta forma, apesar da dificuldade de se romper determinados preconceitos vêm crescendo anualmente a utilização da biomassa vegetal para a produção de novos materiais, principalmente a base de carboidratos como a celulose e o amido.

A celulose (Figura 1) é o polímero natural mais abundante da natureza, sendo encontrado em todas as plantas onde sua função é estrutural. Do ponto de vista químico ela é um homopolissacarídeo linear cuja unidade repetitiva é a celobiose, formada por dois anéis de β -D-glicopiranosose unidos por ligação glicosídica do tipo $\beta(1\rightarrow4)$, como mostrado na Figura 1. A celulose possui estrutura rígida e apresenta considerável cristalinidade, sendo insolúvel em água.

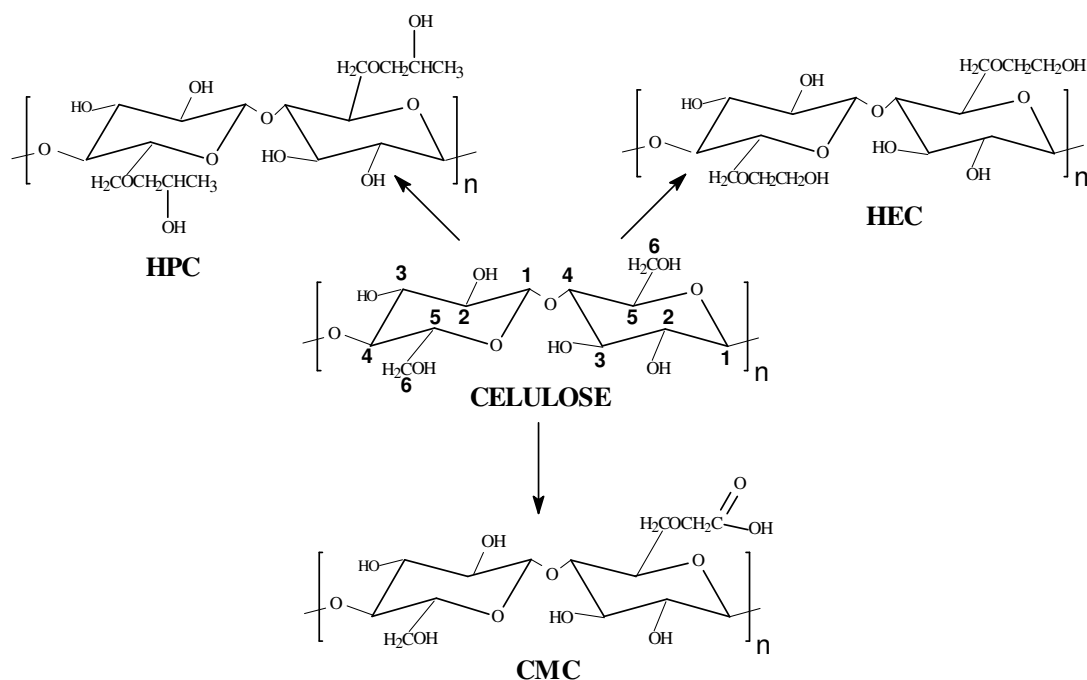


Figura 1 - Celulose e seus derivados.

A estrutura rígida da celulose pode ser modificada a partir de reações de derivatização, que consistem na introdução de diversos grupos funcionais em sua cadeia tais como éteres e ésteres. Esse processo pode desarranjar as regiões cristalinas dessa molécula e promover a formação de produtos predominantemente amorfos. Alguns exemplos de derivados de celulose⁽²⁵⁾ (Figura 1) são a carboximetilcelulose (CMC), hidroxietilcelulose (HEC) e hidroxipropilcelulose (HPC) sendo que para este estudo foi escolhida a HEC.

A HEC é um polímero não iônico, solúvel em água, que apresenta a capacidade de espessar, suspender, aglutinar, emulsificar, formar películas, estabilizar, dispersar e reter água. Na síntese deste polissacarídeo, a celulose é intumescida com hidróxido de sódio para obtenção da álcali celulose que reage com óxido de etileno (CH₂-O-CH₂) na produção do éter. Nesta reação, os átomos de hidrogênio dos grupos hidroxilas da celulose são substituídos por grupos hidroxietil, os quais conferem, a esta macromolécula, solubilidade em água^(29,30).

A arquitetura da molécula de HEC é comumente descrita pelo grau de substituição (DS) e pelo grau de substituição molar (MS). MS e DS descrevem a quantidade de óxido de etileno que são adicionados à celulose por anel de anidroglicose. O DS indica quantos grupos hidroxilas da cadeia de celulose reagiram com o óxido de etileno. Seu valor é limitado a três, uma vez que há no máximo três hidroxilas, a serem substituídas, por anel de anidroglicose na cadeia de celulose. Além de ocorrer substituição nas hidroxilas da celulose, pode ocorrer, também, reação nas hidroxilas do substituinte, com crescimento da cadeia lateral. O parâmetro utilizado para expressar essa reação nas hidroxilas do substituinte é o MS. O MS é definido como o número médio de moles de óxido de etileno que reagiram em cada unidade de anidroglicose. O valor de MS pode ser acima de um, sem limite superior. MS e DS sempre são valores médios devido a ocorrência de padrões de substituição diferentes ao longo da cadeia.

Materiais e Métodos

A HEC (código QP4400), gentilmente cedida pela empresa UNION CARBIDE PRODUTOS QUÍMICOS LTDA, possui massa molar (M) igual a 221,4g/mol por unidade de repetição (anel de anidroglicose), grau de substituição molar (MS) igual a 1,35 e grau de substituição (DS) igual a 0,88. Para sua caracterização foram utilizados como solventes água

MILLI-Q para viscosimetria e dimetilsulfóxido deuterado (DMSO d_6 , Aldrich) para experimentos de ^{13}C -RMN e ácido clorídrico (HCl, Synth) para ^1H -RMN. A HEC foi utilizada como recebida.

Obtenção de eletrólito a base de HEC plastificada

Várias amostras foram preparadas com diferentes teores de glicerol e perclorato de lítio. Inicialmente, 0,25g de HEC foi dissolvido, sob agitação magnética, em 20 mL de água destilada. Em seguida, foi adicionado glicerol na porcentagem de 12, 24, 36, 48, 60 ou 72% em relação à massa de HEC. Após a solubilização do plastificante, foi adicionado LiClO_4 na razão de $[\text{O}]/[\text{Li}]=6, 7, 8, 9, 10, 12, 20$ ou 30 mol de oxigênios por mol de lítio ($[\text{O}]/[\text{Li}]$). O cálculo foi feito com base em todos os oxigênios da HEC e do glicerol. As soluções obtidas, com diferentes concentrações de plastificante e sal, foram vertidas em placas de Teflon[®] e secas durante 48 horas à 40°C, formando filmes transparentes.

Medidas de condutividade

A propriedade de condução dos eletrólitos sólidos poliméricos pode ser realizada determinando-se a condutividade iônica por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Estas medidas podem ser feitas a uma dada temperatura ou em função da temperatura, sendo que neste último caso é possível a identificação da contribuição e da quantidade das diferentes espécies carregadas na condução^(31,32).

A EIE é uma das técnicas de análise eletroquímica mais poderosa e mais utilizada. Podem ser analisados vários sistemas, como por exemplo, eletrodos cobertos com filmes poliméricos eletroativos (como os eletrólitos sólidos poliméricos), soluções contendo líquidos imiscíveis, eletrodos íon-seletivos e eletrodos cobertos com filmes finos de óxidos inorgânicos⁽³³⁾.

A EIE como o seu nome sugere mede a impedância do sistema analisado sendo que este termo é análogo ao termo resistência e ambas são as grandezas que medem a resistência ao fluxo de elétrons ou de corrente iônica. Assim, medindo-se a resistência ao fluxo é possível chegar-se ao valor da condutividade do material, no caso o eletrólito. Em circuitos dc (corrente contínua), somente resistores produzem o efeito de resistência ao fluxo. Entretanto, em circuitos ac (corrente alternada), dois outros elementos, capacitores e indutores, também contribuem para que ocorra resistência ao fluxo iônico ou eletrônico⁽³⁴⁾.

O princípio da técnica de impedância (EIE) consiste em aplicar uma pequena perturbação senoidal de tensão, a uma dada frequência, em uma célula que contém a amostra entre dois eletrodos, gerando assim uma corrente alternada. Em corrente alternada, são requeridos dois parâmetros para relacionar o fluxo de corrente ao potencial aplicado. Um que representa a oposição ao fluxo de cargas e é igual a razão entre a voltagem e a corrente máxima, $V_{\text{max}}/I_{\text{max}}$, e o outro parâmetro, θ , que é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente. A combinação desses fatores representa a impedância da célula (Z). Geralmente, para uma célula eletroquímica, tanto a magnitude da impedância como seu ângulo de fase são função da frequência aplicada⁽³²⁾.

Medidas espectroscópicas no ultravioleta/visível e infravermelho

Medidas de absorção nas regiões de ultravioleta/visível (UV/VIS) provê informações quantitativa e qualitativas a respeito de moléculas orgânicas. O espectro corresponde a gráficos da radiação absorvida ou transmitida versus comprimento de onda. Espectros eletrônicos envolvem transições entre diferentes níveis de energia dos orbitais moleculares. Radiação eletromagnética causa oscilação nos elétrons em resposta ao campo elétrico incidente. Se a frequência induzida de oscilação coincide (isto é, entra em ressonância) com a diferença de energia dos dois estados de energia eletrônicos, a probabilidade de transição se torna alta. A técnica de espectroscopia de

UV/VIS opera em duas faixas de luz, no ultravioleta de 200 à 400 nm e no visível de 400 à 800 nm. Também foram realizadas medidas no infravermelho próximo, na região de 800 a 2500 nm e no infravermelho médio de 2500 a 3000 nm. Os espectros foram obtidos dos filmes - litiado e não litiado - de espessura em torno de 0,1mm aderidos a uma placa de quartzo, empregando-se o espectrômetro da marca Hewlett Packard e HITACHI, modelo U-3501.

Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A DSC permite determinar as temperaturas nas quais ocorrem as transformações de fases das substâncias por meio da perda e ganho de calor das amostras. A análise de DSC pode ser feita em diferentes atmosferas (inerte, oxidante ou redutora). Esta análise mede o fluxo de calor em função da varredura da temperatura. O procedimento experimental consiste em colocar uma quantidade de amostra em um minicadinho de alumínio e, em seguida, aquecê-lo. A amostra e o material de referência são igualmente submetidos a uma temperatura programada e rigorosamente controlada. Ao longo da análise, a temperatura da amostra é comparada à temperatura do material de referência que é um material termicamente inerte. A temperatura de ambos é igual até que ocorram algumas modificações térmicas, como por exemplo, fusão, cristalização etc. do material. Ao ocorrer alteração na amostra, ocorrerá, também, adição ou subtração de energia térmica, da amostra para a referência, para mantê-las à mesma temperatura. Se a temperatura da amostra for menor que a de referência, temos processo endotérmico. Caso contrário, o processo é exotérmico. A quantidade de energia envolvida no processo equivale à quantidade de energia absorvida ou libertada na transformação ocorrida. Seu registro fornece medida calorimétrica direta da energia de transição^(35,36).

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

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas após obtenção de dados da análise termogravimétrica. Para cada amostra foram efetuadas 3 corridas. A primeira corrida foi realizada da temperatura ambiente até aproximadamente 50°C antes da temperatura de degradação da amostra (esta temperatura foi determinada por TG). Esta corrida foi realizada com o objetivo de ambientar termicamente a amostra e eliminar a umidade ou resíduo de solvente, se ainda presente. A segunda e a terceira corridas foram realizadas em condições idênticas, com temperaturas iniciais de -100°C até 140°C. A análise de DSC foi considerada válida somente quando as curvas das duas últimas corridas pudessem ser sobrepostas. A quantidade de amostra utilizada foi por volta de 21mg. A curva da segunda corrida foi utilizada para determinação da temperatura de transição vítrea. Para esta análise foi usado equipamento SHIMADZU DSC-50, porta-amostra de alumínio tampado, atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 20°C/min na primeira corrida e 10°C/min na segunda e terceira corridas.

Resultados e Discussões

Medidas de condutividade (σ) e Temperatura de transição vítrea (T_g)

A hidroxietilcelulose é uma macromolécula que possui em sua estrutura grupos polares (OH, C-O-C) que podem atuar como doadores de elétrons e interagir com sais inorgânicos⁽³⁷⁾. É um polímero semicristalino, muito mais amorfo que a celulose de partida; porém possui temperatura de transição vítrea (T_g) acima da temperatura ambiente, o que a desqualifica para ser aplicada sozinha como matriz em eletrólitos sólidos poliméricos.

O alto valor de Tg da HEC é explicado pela presença de ligações de hidrogênio intermoleculares que envolvem longas cadeias, as quais dificultam o movimento rotacional dos átomos em torno das ligações simples e faz com que a temperatura de transição vítrea desse polissacarídeo tenha valores acima de 100°C^(38,39). Contudo, esse parâmetro pode ser modificado com adição de plastificante, por exemplo glicerol, como pode ser verificado na Figura 2, em que a adição de 48% de glicerol afetou visivelmente a temperatura desta transição. Os valores de Tg diminuíram radicalmente chegando aproximadamente a -60°C.

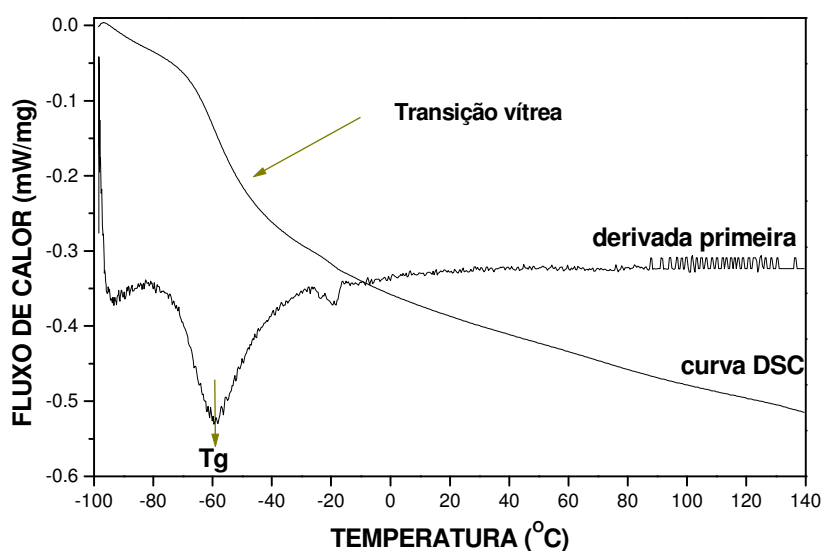


Figura 2 – Curva de DSC da amostra de HEC plastificada com 48% de glicerol; o valor do pico da derivada primeira foi utilizado na determinação da Tg.

Para verificar a possibilidade de utilizar a HEC plastificada com glicerol na confecção de eletrólitos sólidos, inicialmente foi realizado estudo comparativo entre duas amostras, na forma de filmes, com ambas contendo o mesmo teor de perclorato de lítio, sendo de [O]/[Li]=8; porém em uma das amostras foi adicionado 48% de glicerol. Ambos os filmes foram submetidos à medidas de condutividade, em diferentes temperaturas, e o resultado dessas análises está na Figura 3.

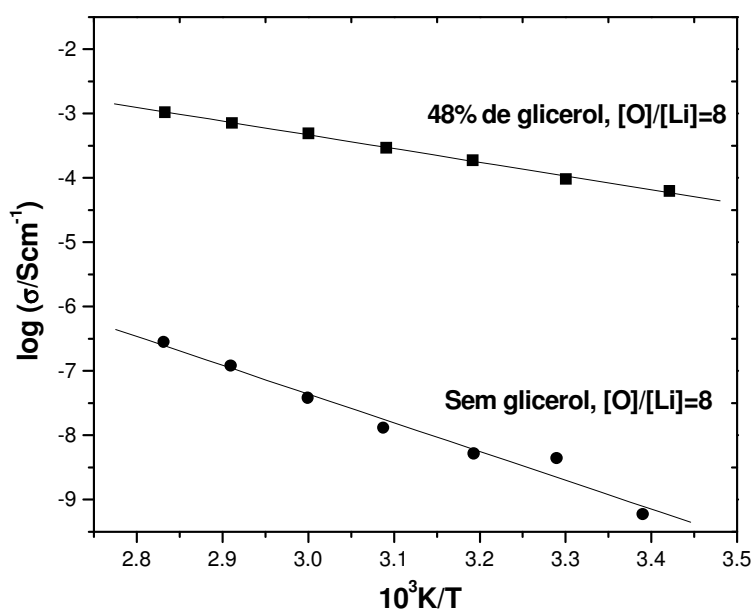
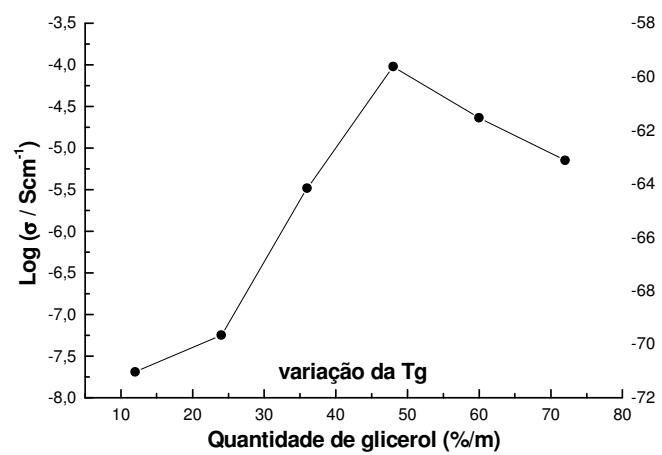


Figura 3 – Condutividade iônica em função da temperatura para amostras de HEC pura com sal de lítio e plastificada com glicerol.

A Figura 3 mostra que a adição de 48% de plastificante proporcionou, à temperatura ambiente, aumento nos valores da condutividade de $5,9 \times 10^{-10}$ S/cm (amostra sem plastificante) para $6,23 \times 10^{-5}$ S/cm (amostra com plastificante), equivalendo a uma diferença nos valores de 5 ordens de magnitude.

Desta forma, a utilização de plastificante efetivamente transforma a HEC em uma matriz para o transporte iônico como já foi demonstrado por Ferreira⁽⁴⁰⁾. Analisado do ponto de vista molecular, o aumento da condutividade iônica provavelmente é devido ao fato dos grupos OH do glicerol ($\text{H}_2\text{COHCHOHH}_2\text{COH}$) interagirem por pontes de hidrogênio com as hidroxilas das cadeias do polímero, reduzindo assim as forças de interação intermoleculares, o que é evidenciado pela diminuição da Tg do material. O aumento da mobilidade das cadeias poliméricas aumenta, também, a solvatação do sal, auxiliada pelo glicerol, fato que favorece a dissociação iônica⁽⁴¹⁾.

Como a presença de plastificante nas amostras de HEC com LiClO_4 muda drasticamente os valores de condutividade iônica, foram feitas medidas de condutividade para eletrólitos com diferentes teores de glicerol. Os resultados desses ensaios estão apresentados na Figura 4, a qual revela que a condutividade varia com o conteúdo de plastificante e essa alteração possivelmente está relacionada com a variação nos valores de transição vítrea.



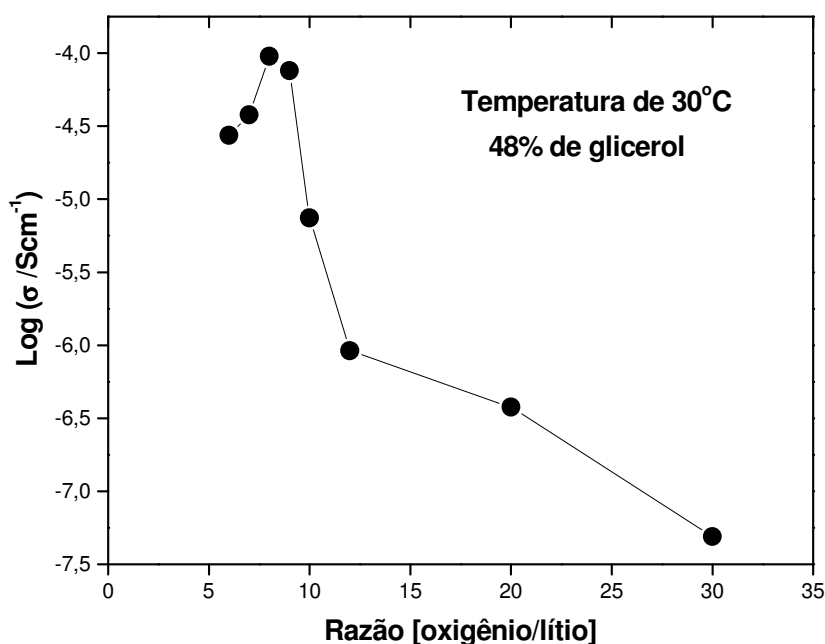


Figure 5 - Log (condutividade) versus diferentes razões de [O]/[Li] para HEC plastificada com 48% de glicerol.

Na Figura 5 observa-se um máximo na curva do $\log(\sigma)$ causada pela variação da concentração de perclorato de lítio. Inicialmente, um aumento da quantidade de sal provoca aumento nos valores da condutividade, de aproximadamente 10^{-8} S/cm ([O]/[Li]=30) para 10^{-5} S/cm, alcançando um máximo na razão [O]/[Li]=8 {no cálculo do valor da [O] levou-se em conta todos os oxigênios presentes na amostra (oxigênios do polímero e do glicerol)}. Porém, a uma concentração limite, abaixo da razão [O]/[Li]=8, os valores de condutividade diminuem devido, provavelmente, ao aparecimento de pares iônicos e agregados. A movimentação dos pares iônicos e agregados, que são resultantes da presença de sal não dissociado, pode levar à difusão de massa, mas não à difusão de cargas⁽⁴⁵⁾, favorecendo diminuição na mobilidade das cargas, o que dificulta a condução iônica^(46, 47).

Neste ponto deve-se ressaltar que a presença de água nas amostras também pode influir nos resultados da condutividade iônica e no valor da Tg. Embora muitos cuidados tenham sido tomados para eliminação da umidade do meio, parte dessas moléculas pode se incorporar à camada de hidratação do LiClO_4 , que é um sal higroscópico. Portanto, além dessa água ser de difícil eliminação, provavelmente sua presença também exerça efeito plastificante^(48,49) nas amostras, provocando alteração no valor da Tg principalmente para elevadas quantidades de sal, isto é, razões [O]/[Li] baixas, como evidenciado na Figura 6.

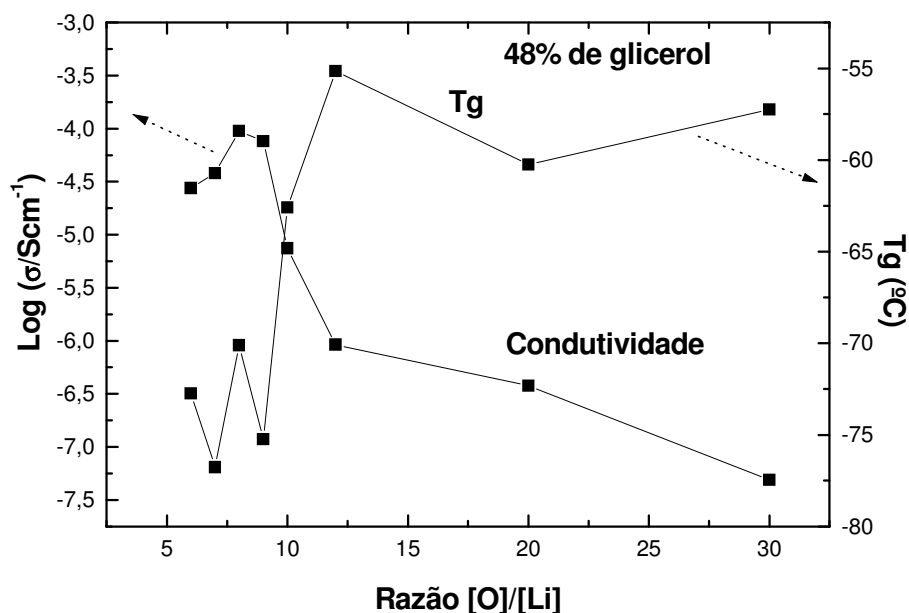


Figure 6 - Mudanças na Tg e na condutividade com a variação da concentração de sal.

Na Figura 6 observa-se que a variação nos valores de Tg é de $\sim 3^{\circ}\text{C}$ em torno de -57°C , no intervalo de concentrações entre $12 < [\text{O}]/[\text{Li}] < 30$. Para maiores quantidades de perclorato de lítio, $[\text{O}]/[\text{Li}] < 12$, nota-se brusca diminuição nos valores de Tg para aproximadamente -75°C ($[\text{O}]/[\text{Li}] = 9$). Maiores quantidades de sal provocam oscilação de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ em torno desse valor, o que sugere a influência da umidade nos valores de Tg, como comentado anteriormente.

Após a análise da variação da condutividade em função do teor de plastificante e LiClO_4 , os resultados mostraram que o eletrólito com 48% de glicerol e $[\text{O}]/[\text{Li}] = 8$ apresentou os melhores valores de condutividade à temperatura ambiente. Em seguida, foram feitas medidas à diferentes temperaturas com o objetivo de observar de que forma o aquecimento das amostras afeta os valores de condutividade iônica. Os resultados obtidos estão expressos na Figura 7.

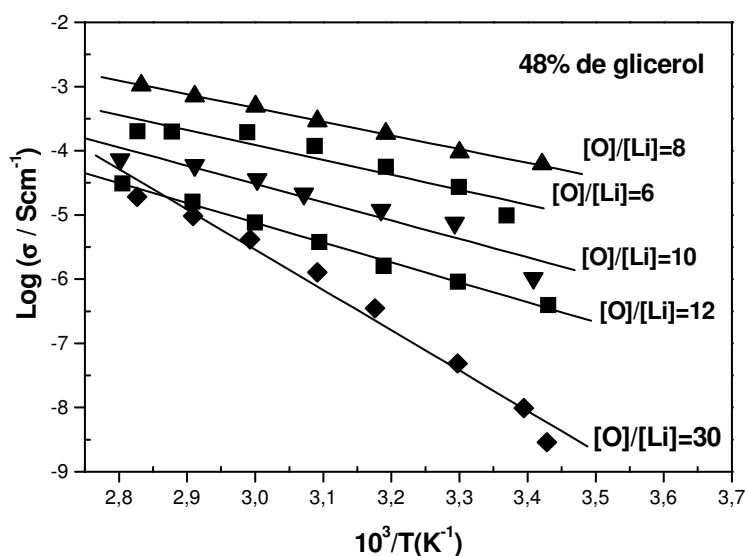


Figura 7 - Variação da condutividade em função da temperatura para as amostras de HEC plastificada com glicerol e contendo diferentes quantidades de sal de lítio.

Devido à semelhança de comportamento e para melhor visualização foram selecionados alguns eletrólitos com diferentes teores de perclorato de lítio, mas todos contendo 48% de plastificante. Verificou-se que ocorre aumento linear da condutividade com o aumento da temperatura, resultando em uma curva cuja dependência em relação à temperatura é do tipo Arrhenius^(37,42,43). Tomando como exemplo a amostra com $[O]/[Li]=8$, que apresentou o melhor valor de σ à temperatura ambiente, observa-se um aumento de aproximadamente 2 ordens de magnitude nos valores de condutividade com o aquecimento, de 10^{-5} S/cm à temperatura ambiente para 10^{-3} S/cm à 80°C .

A interpretação do modelo de Arrhenius indica que os íons responsáveis pela condução estão inseridos em uma matriz imóvel, ou seja, o íon salta de um sítio de solvatação (átomos de oxigênio) a outro quando potencial alternado é aplicado. Desta forma, o transporte iônico não tem auxílio dos movimentos das cadeias poliméricas. A reta no gráfico de condutividade versus temperatura é devido a esse fenômeno, pois quando há auxílio das cadeias, o gráfico da condutividade não é linear. Assim, a observação da curva do log da condutividade em função do inverso da temperatura permite avaliar a forma com que as espécies migram na matriz polimérica⁽⁴¹⁾.

Espectroscopia na região do UV/Vis e IR próximo

A Figura 8 apresenta os resultados, obtidos com a técnica de espectroscopia de UV/VIS e infravermelho próximo, dos eletrólitos sólidos poliméricos à base de HEC plastificada com glicerol.

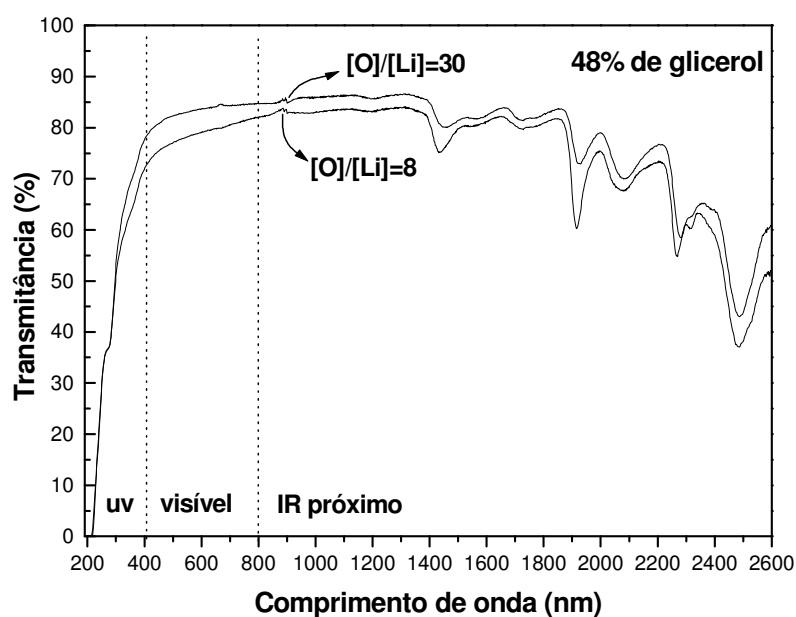


Figure 8 - Espectro do UV/Vis dos eletrólitos sólidos poliméricos a base de HEC plastificada com 48% de glicerol e contendo dois teores diferentes de LiClO_4 .

Como os espectros das diferentes amostras, para um teor de glicerol de 48%, se mostraram bastante similares, foram selecionadas duas curvas, uma da amostra que apresentou maior condutividade ($[O]/[Li]=8$) e outra da amostra com menor condutividade ($[O]/[Li]=30$). A análise destes resultados revela que os eletrólitos apresentam transmittância de aproximadamente 85% na região visível do espectro eletromagnético e indica que estes filmes podem ser considerados transparentes.

Na região do ultravioleta a transmittância das amostras aumenta linearmente com o aumento do comprimento de onda, de zero a 200nm para 75-80% para 400nm. Na região do infravermelho

próximo, os valores da transmitância são inicialmente iguais aos valores observados na região do visível e para comprimentos de onda maiores, começam a oscilar com tendência de decaimento. Resultados parecidos foram observados por Dragunski e por Guimarães, no caso de amostras de amido plastificado com glicerol.

Conclusões

As amostras de HEC plastificada com glicerol apresentaram propriedades de condução iônica sendo que o melhor valor da condutividade de $6,23 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente foi obtido, para amostra contendo 48% de glicerol e concentração de sal de $[\text{O}]/[\text{Li}]=8$. Além disso, foi observado que o aumento da temperatura provoca aumento linear da condutividade de 10^{-5} Scm^{-1} (temperatura ambiente) para 10^{-3} Scm^{-1} a 80°C , o que representa um acréscimo de 2 ordens de magnitude. Isto indica que a plastificação com glicerol favorece a solvatação e a mobilização dos íons de lítio.

Os resultados das análises térmicas (DSC) sugerem a presença de uma única transição vítrea abaixo da temperatura ambiente. Foi observado que a amostra contendo 48% de glicerol e concentração de sal de $[\text{O}]/[\text{Li}]=8$, apresenta menor valor da T_g , -70°C , e ao mesmo tempo, melhor valor de condutividade iônica. A análise termogravimétrica dos filmes (TG) indicou maior perda de água absorvida nos eletrólitos com maiores teores de plastificante e concentração de sal. Relacionando estes dados com os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras observou-se uma tendência de diminuição no valor da T_g com o aumento do teor de umidade dos filmes.

A análise dos espectros na região de UV/Vis e infravermelho próximo mostrou a grande transparência dos filmes obtidos na região do visível (aproximadamente 85% de transmitância) com absorção ocorrendo também na região do ultravioleta e infravermelho próximo. Esta alta transmitância é de grande importância na utilização destes eletrólitos em janelas eletrocromicas.

Referências Bibliográficas

-
- 1 Mc CALLUM, J. R.; VINCENT, A. C. **Polymer Electrolyte Reviews**. New York, Elsevier, 1987. 350p.
 - 2 GRAY, M. F. **Solid Polymer Electrolytes**. New York, VCH, 1991. 245p.
 - 4 ZOPPI, R.A.; NUNES, S.P. Uso do processo sol-gel na obtenção de materiais híbridos organo-inorgânicos: preparação, caracterização e aplicação em eletrólitos de estado sólido. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n.4, p.27-35, 1997.
 - 5 LENEST, J.F.; GANDINI, A.; XU, L.; SCHOENENENBERGER, C. **Polymers for Advanced Technologies**, n.4, p.92-98, 1992.
 - 6 BAUDRY, P.; AEGERTER, M. A.; DEROO, D.; VALLA, B. Electrochromic window with lithium conductive polymer electrolyte. **Journal Electrochemistry Society**, v.138, n.2, p.460-465, 1991.
 - 7 BAUDRY, P.; AEGERTER, M. A.; DEROO, D.; VALLA, B. Electrochromic window with lithium conductive polymer electrolyte. **Journal of the Electrochemical Society**, v.138, n.2, p.460-465, 1991.

- 8 VELAZQUEZ-MORALES, P.; LE NEST, J.F.; GANDINI, A. Polymer electrolytes derived from chitosan/polyether networks. **Electrochimica Acta**, v.43, n. 10-11, p.1275-1279, 1998.
- 9 REGIANI, A.M.; CURVELO, A.A.S.; PAWLICKA, A.; GANDINI, A.; LE NEST, J.F. Polymer electrolytes derived from hydroxiethylcellulose/polyether films. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.353, p.181-189, 2000.
- 10 AVELLANEDA, C.O.; DAHMOUCHE, K.; BULHOES, L.O.S. All sol-gel lectrochromic smart windows: CeO₂-TiO₂/Ormolyte/WO₃. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.374, p.113-118, 2002.
- 11 AVELLANEDA, C.O.; DAHMOUCHE, K.; BULHOES, L.O.S.; PAWLICKA, A. Characterization of an all sol-gel electrochromic device WO₃/Ormolyte/CeO₂-TiO₂. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.19, n.1-3, p. 447-451, 2000.
- 12 ZOPPI, R.A.; FONSECA, C.M.N.P.; DEPAOLI, M.A.; NUNES, S.P. Solid electrolytes based on poly(amide 6-b-ethylene oxide). **Solid State Ionics**, v.91, n.1-2, p.123-130,1996.
- 13 WAN, Y.; CREBER, K. A. M.; PEPPLEY, B.; BUI, V. T. Ionic conductivity of chitosan membranes. **Polymer**, v.44, n.4, p.1057-1065, 2003.
- 14 DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Starch based solid polymeric electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.374, p.561-568, 2002.
- 15 MACHADO, Gilmara de Oliveira. **Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada**. São Carlos, 2000. 101p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 16 GUIMARÃES, Karine Valadares. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de amido plastificado com etileno glicol, carbonato de propileno e mistura de glicol com poli(etileno glicol)**. São Carlos, 2003. 101p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 17 FERREIRA, Hoel Cristian Alves. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de HEC plastificada com glicerol**. São Carlos, 2002. 88p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 18 FROLLINI, Elisabete. **Lignina como substituta parcial de fenol em espumas e compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas**. São Carlos, 2002. 238p. Tese (Livre Docência) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 19 FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure reactions**. New York, Walter de Gruyter, 1984. 613p.
- 20 SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. London, Academic Press, 1981. 223p.

- 21 CURVELO, Antonio Aprígio da Silva. **Processos de deslignificação organossolve**. São Carlos, 1992. 94p. Tese (Livre Docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 22 INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA. **Celulose e papel**. São Paulo, IPT, 1988. 559p.
- 23 NICHOLSON, M. D.; MERRIT, F. M. Cellulose ethers. In: NEVELL, T. P.; ZERONIAN, H. S. **Cellulose Chemistry and its Applications**. New York, John Wiley & Sons, 1985. Cap.15.
- 24 JUSTE, K. E.; MAJEWICZ, T. G. Cellulose ethers. In: MARK, H. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York, John Wiley & Sons, 1985. v.3, p.226-269.
- 25 KENNEDY, J. F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications**. Cambridge, Woodhead Pub. Ltd, 1995. v.1.
- 26 SIMON, J. Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p.107-115, 1998.
- 27 REUBEN, J. Description and analysis of cellulose ethers. In: RAYMOND, A. Y.; ROWELL, R. M. **Cellulose Structure, Modification and Hidrolysis**. New York, John Wiley & Sons, 1986. cap.8, p.149-368.
- 28 FELTCHT, U. H. Cellulose ethers – syntesis, application and analytical aspects. In: KENNEDY, J. F.; PHILLIPS, G. O.; WEDLOCK, D. J.; WILLIAMS, P. A. **Cellulose and its Derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications**. New York, John Wiley & Sons, 1985. Cap.23, p.273-284.
- 29 GLOOR, W.E.; MAHLMAN, B.H; ULLRICH, R.D. Hydroxyethylcellulose and its uses. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.42, n.10, p.2150-2153, 1950.
- 30 COHEN, S.G.; HAAS, H.C. STUDIES ON THE STRUCTURE OF HYDROXYETHYLCELLULOSE. **Journal of the American Chemical Society**, v.72, n.9, p.3954-3958, 1950.
- 31 CANTO, Leonardo Bresciani. **Investigação de novos condutores iônicos sólidos híbridos sílica-polietilenoglicol para utilização em dispositivos eletrocromicos**. São Carlos, 1996. 33p. Monografia (Bacharelado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 32 Mc CALLUM, J. R.; VINCENT, A. C. **Polymer electrolyte reviews**. New York, Elsevier, 1987. 350p.
- 33 GIROTTO, E.M.; De PAOLI, M.A. transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química nova**, v.22, n.3, p.358-368, 1999.

- 34 ALVES, Valéria Almeida. Caracterização físico-química por espectroscopia de impedância eletroquímica e estudo da estabilidade de ânodos de óxidos de importância em eletrocatalise: o sistema IrO₂ - TiO₂ - CeO₂.** São Carlos, 1998. 235p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 35 DANIELS, T. Thermal analysis.** New York, John Wiley & Sons, 1973. 272p.
- 36 WENDLANDT, W.W. Thermal Analysis.** New York, John Wiley, 1986. v.19
- 37 OSMAN, Z.; IBRAHIM, Z. A.; AROF, A. K.** Conductivity enhancement due to ion dissociation in plasticized chitosan based polymer electrolytes. **Carbohydrate polymer**, v.44, p.167-173, 2001.
- 38 GÓMEZ-CARRACEDO, A.; ALVAREZ-LORENZO, C.; GÓMEZ-AMOZA, J. L.; CONCHEIRO, A.** Chemical structure and glass transition temperature of non-ionic cellulose ethers DSC, TMDSC: oscillatory rheometry study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.73, p.587-596, 2003.
- 39 BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. Polymer Handbook.** New York, John Wiley & Sons, 1975. v.1
- 40 FERREIRA, Hoel Cristian Alves. Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de HEC plastificada com glicerol.** São Carlos, 2002. 88p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 41 CHANDRASEKHAR, V.** Polymer solid electrolytes: synthesis and structure. **Advanced in polymer science**, v.135, A95, p.139-205, 1972.
- 42 BENEDICT, T. J.; BANUMATHI, S.; VELUCHAMY, A.; GANGADHARAN, R.; AHAMAD, A. Z.; RAJENDRAN, S.** Characterization of plasticized solid polymer electrolyte by XRD and AC impedance methods. **Journal of Power Sources**, v.75, p.171-174, 1998.
- 43 BANDARA, L. R. A. K.; DISSANAYAKE, M. A. K. L.; MELLANDER, B. E.** Ionic conductivity of plasticized (PEO)-LiCF₃SO₃ electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.43, p.1447-1451, 1998.
- 44 WANG, F. C. Y.** Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography. I- Plasticizers. **Journal of Chromatography A**, v.883, p.199-210, 2000.
- 45 ARMAND, M.** Current state of PEO-based electrolyte. In: **Polymer electrolytes reviews.** London, Elsevier Applied Science, 1987. p.1-22.
- 46 CHUNG, S. H.; HEITJANS, P.; WINTER, R.; BZAUCHA, W.; FLORJANCZYK, Z.; ONODA, Y.** Enhancement of ionic conductivity by the addition of plasticizers in cationic monoconducting polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v.112, p.153-159, 1998.
- 47 ALBINSSON, I.; MELLANDER, B. E.; STEVENS, J. R.** Ion association effects and ionic conductivity in polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v.60, p.63-66, 1993.

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

49 LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v.38, n.21, p.5401, 1997.