

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**DESENVOLVIMENTO DE REDES DE POLÍMEROS
INTERPENETRANTES (IPN) PARA A APLICAÇÃO
COMO ELETRÓLITO POLIMÉRICO**

Fernanda Oliveira Vieira da Cunha

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2005

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

Desenvolvimento de Redes de Polímeros Interpenetrantes (IPN) para a
aplicação como eletrólito polimérico

Fernanda Oliveira Vieira da Cunha

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2005

Esta Tese submetida para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^a Dr^a Maria Madalena Camargo Forte

Co-Orientador: Dr^a Walkiria Schlindwein

Banca Examinadora:

Prof. Dr^a. Elizabete Fernandes Lucas – UFRJ/IMA

Prof. Dr^a. Denise Schermann Azambuja – UFRGS/IQ

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – UFRGS/EE/PPGEM

À meus pais, Jorge e Lara, pelo incentivo, pelo carinho e por estarem sempre ao meu lado.

Aos meus irmãos Patrícia e Marcelo, por todo o carinho e pela parceria em todos os momentos da minha vida.

À minha avó Florinda e minha tia Lourdes pelo apoio e a torcida sempre.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dr^a Madalena C. Fortes pela dedicação, orientação e idealização deste trabalho, além da amizade demonstrada.

À Prof^a Dr^a Walkiria Schlindwein, pela amizade, dedicação, apoio e colaboração fundamental na realização desta Tese.

À De Montfort University e a UFRGS pela oportunidade de realizar este trabalho fornecendo todas as condições necessárias para isto.

Ao grupo de pesquisa Professor Stephen Fletcher da Loughborough University, em especial ao Dr. Nicholas Van Dijk; pela amizade, confiança e colaboração no desenvolvimento de protótipo comerciais de supercapacitores utilizando eletrodos impressos de carbono.

À Dr^a Fatma Seif pelo apoio, incentivo e grande amizade.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS, em especial à Letícia Socal, Márcia Becker, Celso Fornari, Diogo Melo, Jéferson Machado e Fabrício Celso, pela colaboração no desenvolvimento do trabalho, companheirismo e amizade.

Às amigas do Laboratório de Análises do LAPOL, Micheli Haack e Ana Paula Pedrozo, pela realização das análises de DSC, espectroscopia Raman e infravermelho.

À família Schlindwein, que literalmente me adotou durante o período que estive na Inglaterra, minha gratidão por todo apoio, carinho, confiança e amizade.

À todas as pessoas que me incentivaram a sempre seguir em frente, que a me apoiaram incondicionalmente e que indiretamente contribuíram para a realização desta Tese.

À CNPq e CAPES pela concessão da bolsa de doutorado e doutorado-sanduíche.

LISTA DE ABREVEATURAS E SÍMBOLOS

ΔG_M	energia livre de Gibbs de mistura
ΔH_M	entalpia de mistura
ΔS_M	entropia de mistura
$\Delta t/\Delta V$	inclinação da reta na descarga do capacitor
Δt_d	tempo de descarga
$\partial V(t)/\partial t$	taxa de varredura
ε	permissividade do material
ε_0	espaço livre
η	eficiência do capacitor após os ciclos de carga/descarga
η_c	eficiência cíclica
ω	freqüência angular
A	área do eletrodo
Abs	Absorção
ACN	acetonitrila
BPO	peróxido de benzoíla
C	capacitância
C_ϕ	pseudo-capacitância
C_a	capacitância do ânodo
C_c	capacitância do cátodo
Cdl	interface eletrodo/eletrólito
C_g	capacitância geométrica do eletrólito
C_n	capacitância após n ciclos
C_i	capacitância inicial
CME	concentração mínima efetiva
CMT	concentração mínima tóxica
CoPU	copolímero de poliuretana
d	distância entre os eletrodos
Df	graus de liberdade

DMA	análise dinâmico-mecânica
DVB	divinil benzeno
DSC	calorimetria diferencial de varredura
E	energia acumulada no capacitor
E	densidade de energia
E1	2-pirrolidinona,
E2	1-dodecil-2-pirrolidinona
E'	módulo de armazenamento
E''	módulo de perda
EC	carbonato de etileno
EDLC	capacitor eletroquímico de camada dupla
EGDMA	dimetacrilato de etilenoglicol
f	freqüência
FDA	Food and Drug Administration
FRA	analisador de resposta de freqüência
FT-IR	infravermelho com transformada de Fourier
HEMA	Poli(metacrilato Hidroxietileno)
i	corrente aplicada
LidHCl	hidrocloro de lidocaina
IPN	Rede de polímeros interpenetrantes
IPNE	Eletrólito de rede de polímeros interpenetrantes
IPNGel100	Eletrólito de rede de polímeros interpenetrantes em gel
ITO	óxido de índio e estanho
m	massa total dos dois eletrodos
MDA	4,4 – metil dianilina
MDI	metileno diisocianato
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	metacrilato de metila
MS	média quadrada
NMP	1-metil-2-pirrolidinona
p	probabilidade
P	densidade de potência

PAA	poli(ácido acrílico)
PAN	poliacrilonitrila
PAni	polianilina
PC	carbonato de propileno
PCE	Printed carbon electrodes
PEG	poli(etileno glicol)
PEG200	poli(etileno glicol) $M_w = 200 \text{ g.gmol}^{-1}$
PEG400	poli(etileno glicol) $M_w = 400 \text{ g.gmol}^{-1}$
PEG1500	poli(etileno glicol) $M_w = 1500 \text{ g.gmol}^{-1}$
PEG6000	poli(etileno glicol) $M_w = 6000 \text{ g.gmol}^{-1}$
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PMA	poliacrilamida reticulada
PMMA	poli(metacrilato de metila)
PMMAr	poli(metacrilato de metila) reticulado
POE	poli(óxido de etileno)
poliHEMA	poli(metacrilato de 2-hidroximetila)
PPy	polipirrol
PS	poliestireno
PU	poliuretana
PU385	poliuretana Bayer
PVA	poli(álcool vinílico)
PVDF	poli(difluoreto de vinilideno)
PVDF-HFP	poli(difluoreto de vinilideno)-(hexafluorpropileno)
PVP	poli(vinilpirrolidinona)
R	Resistência
RC	constante de tempo
R _p	Resistência em paralelo
R _s	Resistência em série
SQ	soma quadrada
SS	aço inoxidável
TA	Temperatura ambiente
t _c	tempo para carregar
TC1	temperatura de cura 1

TC2	temperatura de cura 2
TDI	tolueno diisocianato
TGA	análise termogravimétrica
T _g	temperatura de transição vítrea
T _m	temperatura de fusão
V	voltagem
VE	poli(vinil éster)
VTF	Vogel-Tamman-Fulcher
W ₁	fração mássica do polímero 1
W ₂	fração mássica do polímero 2
Z''	parte imaginária da impedância
Z'	parte real da impedância

RESUMO

Uma nova rede de polímeros interpenetrantes (IPN) baseada em poliuretana de óleo de mamona e poli(etileno glicol) e poli(metacrilato de metila) foi preparada para ser utilizada como eletrólito polimérico. Os seguintes parâmetros de polimerização foram avaliados: massa molecular do poli(etileno glicol) (PEG), concentração de PEG e concentração de metacrilato de metila. As membranas de IPN foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Os eletrólitos de redes de polímeros interpenetrantes (IPNE) foram preparados a partir da dopagem com sal de lítio através do inchamento numa solução de 10% em massa de LiClO_4 na mistura de carbonato de etileno e carbonato de propileno na razão mássica de 50:50. As IPNEs foram caracterizadas por espectroscopia de impedância eletroquímica e Raman.

As IPNEs foram testadas como eletrólito polimérico em supercapacitores. As células capacitivas foram preparadas utilizando eletrodos de polipirrol (PPy). Os valores de capacitância e eficiência foram calculados por impedância eletroquímica, voltametria cíclica e ciclos galvanostáticos de carga e descarga. Os valores de capacitância obtidos foram em torno de 90 F.g^{-1} e eficiência variou no intervalo de 88 a 99%. Os valores de densidade de potência foram superiores a 250 W.kg^{-1} enquanto que a densidade de energia variou de 10 a 33 W.h.kg^{-1} , dependendo da composição da IPNE.

As características eletroquímicas do eletrólito formado pela IPN- LiClO_4 (IPNE) foram comparadas aos eletrólitos poliméricos convencionais, tais como poli(difluoreto de vinilideno)-(hexafluorpropileno) ((PVDF-HFP/ LiClO_4) e poliuretana comercial (Bayer[®] desmopan 385) (PU385/ LiClO_4). As condutividades na temperatura ambiente foram da ordem de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. A capacitância da célula utilizando eletrodos de PPy com eletrólito de PVDF-HFP foi de 115 F.g^{-1} (30 mF.cm^{-2}) e 110 F.g^{-1} (25 mF.cm^{-2}) para a célula com PU385 comparadas a 90 F.g^{-1} (20 mF.cm^{-2}) para a IPNE. Os capacitores preparados com eletrólito de IPNE apresentaram valores de capacitância inferior aos demais, entretanto provaram ser mais estáveis e mais resistentes

aos ciclos de carga/descarga. A interpenetração de duas redes poliméricas, PU e PMMA produziu um eletrólito com boa estabilidade mecânica e elétrica.

Um protótipo de supercapacitor de estado sólido foi produzido utilizando eletrodos impressos de carbono ativado (PCE) e o eletrólito polimérico de IPNE. A técnica de impressão de carbono possui várias vantagens em relação aos outros métodos de manufatura de eletrodos de carbono, pois a área do eletrodo, espessura e composição são variáveis que podem ser controladas experimentalmente. As células apresentaram uma larga janela eletroquímica (4V) e valores da capacitância da ordem de 113 mF.cm^{-2} (16 F.g^{-1}). Métodos alternativos de preparação do PCE investigados incluem o uso de IPNE como polímero de ligação ao carbono ativado, estes eletrodos apresentaram valores de capacitância similares aos produzidos com PVDF. A influência do número de camadas de carbono usadas na produção do PCE também foi alvo de estudo. Em relação ao eletrólito polimérico, o plastificante e o sal de lítio foram adicionados durante a síntese, formando a IPNGel. As células apresentaram alta capacitância e boa estabilidade após 4000 ciclos de carga e descarga.

As membranas de IPN foram testadas também como reservatório de medicamento em sistemas de transporte transdérmico por iontoforese. Os filmes, mecanicamente estáveis, formaram géis quando inchado em soluções saturadas de lidocaina.HCl, anestésico local, em propileno glicol (PG), poli(etileno glicol) (PEG400) e suas misturas. O grau de inchamento em PG foi de 15% e 35% em PEG400. Agentes químicos de penetração foram utilizados para diminuir a resistência da barreira causada pela pele, dentre eles o próprio PG, a 2-pirrolidinona (E1) e a 1-dodecil-2-pirrolidinona (E2). Os géis foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica e transporte passivo e por iontoforese através de uma membrana artificial (celofane). O sistema IPN/ lidocaina.HCl apresentou uma correlação linear entre medicamento liberado e a corrente aplicada. Os melhores resultados de transporte de medicamento foram obtidos utilizando o PG como solvente.

ABSTRACT

New interpenetrate polymer networks (IPNs) based on castor oil/polyethylene glycol polyurethane and poly(methyl methacrylate) have been prepared to use as solid electrolytes. The following polymerisation reaction parameters were studied: polyethylene glycol molecular weight, polyethylene glycol concentration and methyl methacrylate concentration. The IPN membranes were characterised by differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The interpenetrating polymer network electrolytes (IPNE) were made from the doped with LiClO_4 salt by swelling them in a 50:50 weight-ratio plasticiser mixture of ethylene carbonate and propylene carbonate containing 10% w/w of LiClO_4 . IPNE were characterized by impedance and Raman spectroscopy.

The IPNE were tested as a solid electrolyte in supercapacitor devices. Capacitor cells were made of polypyrrole electrodes and IPNE. The cell capacitance and efficiency values were calculated by a.c. impedance, cyclic voltammetry and galvanic charge/discharge techniques. Capacitance and efficiency values were in the range of 90 F.g^{-1} and 88-99% respectively. Power density values higher than 250 W.kg^{-1} were achieved. Energy densities varied from 10 to 33 W.h.kg^{-1} depending on the IPN composition.

The electrochemical characteristics of the electrolyte formed by IPN- LiClO_4 (IPNE) were compared to conventional electrolytes such as: poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP/ LiClO_4) and commercial polyurethane (Bayer[®] desmopan 385) (PU385/ LiClO_4). The conductivities of the solid cells were in the order of $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ at room temperature. The capacitance values obtained were 115 F.g^{-1} (30 mF.cm^{-2}), 110 F.g^{-1} (25 mF.cm^{-2}) and 90 F.g^{-1} (20 mF.cm^{-2}) for PVdF-HFP, PU385 and IPNE, respectively. The capacitor cells made with the new IPNEs have lower capacitance values than the other cells, however they proved to be more stable and have higher cyclic efficiency when compared to the other types of electrolytes. The interpenetration of the two networks, PU and PMMA, produced an electrolyte with good mechanical and electrical stability.

Solid state supercapacitors were manufactured using screen-printed activated carbon as the electrode material with an interpenetrating polymer

network electrolyte (IPNE) separating the two electrodes. Screen-printing has several advantages over other methods of electrode manufacture. The electrode area, thickness, and composition are readily controlled experimental variables. The capacitor cells showed a large electrochemical window (4V) and capacitance values of 113 mF.cm^{-2} (16 F.g^{-1}). Alternative methods of PCE manufacturing have been investigated including the use of the IPNE as binder for the activated carbon. Electrodes produced using these binders showed the same capacitance values than those ones with PVdF. The influence of the number of carbon layers used for the PCE production was also investigated. A new IPNGel electrolyte was developed producing the electrolyte in a one-pot synthesis adding the plasticiser and the lithium salt during the IPN reaction. The cell showed a high capacitance and great stability after 4000 charge/discharge cycles.

IPN membranes were also tested as a drug reservoir in an iontophoresis system. The films were mechanically stable and can form gels by swelling them in saturated solutions of lidocaine hydrochloride, an antiarrhythmic drug and it is also used topically as a local anaesthetic, in propylene glycol (PG), poly(ethylene glycol) (PEG MW 400) and their mixtures. They swell 15% in PG and 35% in PEG400. Skin penetration enhancers are used to decrease the barrier resistance of the stratum corneum. The IPN were swelled in different skin penetration enhancers, PG, 2- pyrrolidinone (E1), and 1-Dodecyl-2-Pyrrolidinone (E2). The gels were characterised by a.c. impedance spectroscopy and the iontophoretic transport of the drug was carried out through artificial membranes (cellophane) The IPN/lidocaine.HCl system showed a linear correlation between the current and drug released and the best results were obtained using a propylene glycol as solvent.

PUBLICAÇÕES

Periódicos

Fernanda Oliveira Vieira da CUNHA; Maria Madalena de Camargo FORTE; Walkiria SCHLINDWEIN, **Novel Polyurethane-Poly(methyl methacrylate) Interpenetrating Polymer Network Electrolytes**. Solid State Ionics, *em preparação*.

Fernanda Oliveira Vieira da CUNHA; Diogo Roesler MELO; Vinicius VERONESE; FORTE, Maria Madalena de Camargo FORTE. **Study of castor oil polyurethane - poly(methyl methacrylate) semi-Interpenetrating polymer network (SIPN) reaction parameters using a 2³ factorial experimental design**. Materials Research, 7 (2004) 539-543.

Congressos

Fernanda Oliveira Vieira da CUNHA; Maria Madalena de Camargo FORTE; Walkiria SCHLINDWEIN, Andrew BARNES; Roger LINFORD. **Iontophoretic Delivery of Lidocaine Hydrochloride from Interpenetrating Polymer Networks**. 205TH MEETING OF ELECTROCHEMISTRY SOCIETY, 2004, San Antonio /USA. ECS 04. New Jersey: The Electrochemical Society Inc., (2004) v. 01, p. 724.

Fernanda Oliveira Vieira da CUNHA; Maria Madalena de Camargo FORTE; Nicholas Van DIJK; Stephen FLETCHER; Walkiria SCHLINDWEIN. **Solid State Supercapacitors using Printed Carbon**. ELECTROCHEM 2004, Leicester. Royal Society of Chemistry (2004) p. 28.

Fernanda Oliveira Vieira da CUNHA; Maria Madalena de Camargo FORTE; Andrew BARNES; Walkiria SCHLINDWEIN. **The role of skin penetration enhancer on the delivery of lidocaine hydrochloride from PU-PMMA interpenetrating networks**. SYMPOSIUM LATINO AMERICANO DE POLÍMEROS (SLAP), Valencia /Espanha (2004)

Fernanda Oliveira Vieira da CUNHA; Maria Madalena de Camargo FORTE; Walkiria SCHLINDWEIN, **New polyurethane membrane for energy storage applications**. 54TH INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY MEETING, 2003, São Pedro. 54th International Society of Electrochemistry Meeting (2003).

Fernanda Oliveira Vieira da CUNHA; Diogo Roesler MELO; Maria Madalena de Camargo FORTE; Walkiria SCHLINDWEIN. **Síntese de IPN de poliuretana e poli(metacrilato de metila) para aplicação como eletrólitos poliméricos**. 7^o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Belo Horizonte (2003)

Fernanda Oliveira Vieira da CUNHA; Jeferson MACHADO; Celso FURNARI; Maria Madalena de Camargo FORTE; Walkiria SCHLINDWEIN. **Síntese e caracterização de semi-IPNs de Pani e poliuretana a partir de óleo de mamona**. 7^o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Belo Horizonte (2003)

Fernanda Oliveira Vieira da CUNHA; Maria Madalena de Camargo FORTE; Walkiria SCHLINDWEIN, **Electrochemical Studies of Polyurethane Gel Electrolytes**. MIDLANDS ELECTROCHEMISTRY GROUP MEETING Coventry/ Inglaterra (2003)

Fabrizio CELSO, Fernanda Oliveira Vieira da CUNHA, Maria Madalena de Camargo FORTE; Diogo Roesler MELO; Roni F Dalla COSTA. **Obtenção de redes poliméricas interpenetrantes sulfonadas e avaliação do potencial de utilização como membranas íon-seletivo**. 4^o CONGRESSO IBEROAMERICANO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS Florianópolis, SC. CITEM (2003) p. 50-56.

Fernanda Oliveira Vieira da CUNHA; Maria Madalena de Camargo FORTE; Diogo Roesler MELO. **Correlação entre estrutura e propriedade da semi-IPNs seqüenciais de poliuretana-poli(metil metacrilato) através de um projeto de experimentos fatorial**. CRONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIAS DOS MATERIAIS, Natal. Anais do CBECIMAT (2002).

Fernanda Oliveira Vieira da CUNHA; Maria Madalena de Camargo FORTE; Diogo Roesler MELO. **Study of castor oil polyurethane-poly(methyl methacrylate) semi-IPN reaction parameters using a 2³ factorial experimental design**. FOURTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 2001, São Pedro. Natural Polymers and Composites. (2002) v. IV, p. 133-139.

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1. 1. Rede de polímeros interpenetrantes (IPN) (— polímero A; — polímero B).....	8
Figura 1. 2. Esquema da rota de obtenção de IPNs: (a) seqüencial (— rede 1, — rede 2); (b) simultânea (— rede 1, — rede 2); (c) pseudo-IPN (— rede 1, — polímero linear 2) (O=monômero A, O = monômero B, M = monômero, C = catalisador, X = agente de reticulação)	11
Figura 1. 3. Módulo E' e E'' das IPNs (a) poli(acrilato de etila)-PMMA (53%); (b) poli(acrilato de etila)-PS (51%) [1].	15
Figura 1. 1. Estrutura química do triglicerídeo do ácido ricinoleico.....	16
Figura 1. 5. Esquema das reações de formação da semi-IPN de PU/PMMA.....	31
Figura 1. 6. Espectro FT-IR do (a) óleo de mamona, (b) óleo de mamona / TDI (NCO/OH = 1,6) no tempo zero, (c) após 30 minutos e (d) após 120 minutos.....	32
Figura 1. 7. Espectro de Raman da poliuretana de óleo de mamona após a cura.....	33
Figura 1. 8. Teste de tensão x deformação das IPNs curadas em estufa.	38
Figura 1. 9. Variação do módulo de armazenamento das IPN1, IPN8 e IPN 12 com a temperatura.	39
Figura 1. 10. Esquema simplificado das reações de obtenção da IPN de CoPU/PMMA	40
Figura 1. 11. Espectro FT-IR do (a) PEG 6000, (b) CoPU, (c) <i>full</i> -IPN6000.....	41
Figura 1. 12. Perfil do inchamento em EC/PC da IPN 3. (a) inchamento; (b) desinchamento.	44

Capítulo 2

Figura 2. 1. Estrutura do $\text{PEO}_3:\text{LiCF}_3\text{SO}_3$. (esquerda) Uma cadeia única de POE associada aos íons. (direita) Uma vista das estruturas ao longo do eixo das fibras. As linhas verdes representam os carbonos do POE e as linhas vermelhas o oxigênio. As esferas azuis são os íons de lítio, as verdes o carbono, as amarelas o enxofre e as vermelhas o oxigênio [6].....	62
Figura 2. 2. À esquerda a estrutura do $\text{PEO}_6:\text{LiAsF}_6$ vista ao longo das cadeias poliméricas. À direita a estrutura conforme a posição relativa das cadeias e suas conformações. As esferas: azul o lítio, branca o arsênico, magenta o flúor, verde claro a cadeia de carbono 1, verde escuro o oxigênio na cadeia 1, laranja a cadeia de carbono 2 e vermelho oxigênio na cadeia 2. Os hidrogênios não são mostrados [6].	64
Figura 2. 3. Modelos de condução para o polímero amorfo (a) desorganizado e (b) organizado.[26].....	65
Figura 2. 4. Variação da corrente com o tempo em uma célula eletroquímica submetida a uma voltagem constante.	70
Figura 2. 5. Representação esquemática de uma célula eletroquímica submetida a um sinal senoidal	71
Figura 2. 6. Plano complexo de resistor de 20Ω (■) e 200Ω (●).	73
Figura 2. 7. Plano complexo de capacitor de 10.8F (■).....	74
Figura 2. 8. Plano complexo de um capacitor e resistor em série, circuitos com resistores de 20Ω (■) e 200Ω (●) e capacitor de 10F	75
Figura 2. 9. Plano complexo de um capacitor e resistor em paralelo, circuitos com resistores de 20Ω (■) e 200Ω (●) e capacitor de 10F	76
Figura 2. 10. Modelo de circuito para um eletrólito sólido ideal. (a) célula eletroquímica, (b) gráfico de impedância, (c) circuito equivalente.	77
Figura 2. 11. Modelo da célula para a medida de impedância eletroquímica. O filme de eletrólito polimérico foi colocado entre dois eletrodos de aço inoxidável.....	81

Figura 2. 1. Espectro Raman na região de 400 a 4000 cm^{-1} . (a) IPNE3 e (b) IPNSa1 e (c) IPN3.....	83
Figura 2. 13. Espectro Raman na região de 600 a 1000 cm^{-1} . (a) IPNE inchada em uma solução de LiClO_4 em EC/PC, (b) IPNSa1 e (c) IPNSa2.....	84
Figura 2. 14. Termogramas de DSC. (a) IPN7 (b) IPNE7.....	87
Figura 2. 15. Plano complexo: — eletrólito polimérico de IPNE, — simulação do modelo 1 como circuito equivalente.....	88
Figura 2. 16. Plano complexo: — eletrólito polimérico de IPNE, — simulação do modelo 2 como circuito equivalente.....	89
Figura 2. 17. Diferenças do plano complexo dos circuitos equivalentes (a) modelo 3 (b) modelo 4. — eletrólito polimérico de IPNE, — simulação do modelo 3 e modelo 4.....	90
Figura 2. 18. Plano complexo: — eletrólito polimérico de IPNE, — simulação do modelo 5 como circuito equivalente.....	92
Figura 2. 19. Plano complexo de eletrólito polimérico IPNSa1 em diferentes temperaturas.....	93
Figura 2. 20. Plano complexo de eletrólito polimérico IPNSa2 em diferentes temperaturas.....	94
Figura 2. 21. Plano complexo de eletrólito polimérico IPNE3 em diferentes temperaturas... ..	94
Figura 2. 22. Gráfico de Arrhenius de diferentes eletrólitos poliméricos de IPN.....	96
Figura 2. 23. Gráfico de Arrhenius de diferentes composições de IPNE.....	97
Figura 2. 24. Gráfico de Arrhenius para diferentes eletrólitos com 150% de plastificante: ■ IPNE3, ● PVdF-HFP, ▼ PU385 e ▲ PU385 (400%EC/PC)	100

Capítulo 3

Figura 3. 1. Representação esquemática de uma célula capacitiva.....	109
Figura 3. 2. Representação esquemáticas das células capacitivas redox do tipo I, II e III .113	113
Figura 3. 3. Representação esquemática do mecanismo de síntese do polipirrol.....	114
Figura 3. 4. Representação da dupla camada segundo o modelo de Graham (1947) para capacitores eletroquímicos.....	116
Figura 3. 5. Representação esquemática do eletrodo impresso de carbono.....	118
Figura 3. 6. Gráfico de Ragone indicando o intervalo de valores de densidade de potência e energia de diferentes dispositivos eletroquímicos.....	120
Figura 3. 7. Célula eletroquímica de polimerização do pirrol.....	122
Figura 3. 8. Método de impressão dos eletrodos de carbono.....	123
Figura 3. 9. Representação esquemática da célula capacitiva redox utilizada.....	125
Figura 3. 10. Plano complexo do capacitor de PPy/IPNE3/PPy. Curva de impedância eletroquímica inicial e após 100, 500 e 1000 ciclos de carga e descarga.....	128
Figura 3. 11. Voltamogramas cíclicos do capacitor de PPy/IPNE3/PPy. Voltamograma inicial e depois de 100, 500 e 1000 ciclos de carga e descarga.....	129
Figura 3. 12. Valores de capacitâncias inicial e eficiência dos capacitores de PPy/IPNE/PPy.....	130
Figura 3. 13. Ciclos de carga e descarga inicial, 100, 500 e 1000 ciclos do capacitor de PPy/IPNE3/PPy.....	131
Figura 3. 14. Densidade de potência e densidade de energia inicial das IPNEs.....	133

Figura 3. 15. Plano complexo do capacitor de PPy/PVdF-HFP/PPy e PPy/PU385/PPy. Curvas de impedância eletroquímica antes e após 100, 500 e 1000 ciclos de carga e descarga.....	135
Figura 3. 16. Voltamograma cíclico do capacitor (a) inicial (b) depois de 1000 ciclos de carga/descarga das células capacitivas com eletrodos de PPy e diferentes eletrólitos poliméricos.....	136
Figura 3. 17. : Variação da capacitância com o número de ciclos de carga e descarga em células de PPy como eletrodo e eletrólito polimérico a base de IPNE3 (■), PVdF-HFP (●), PU385 (▼) e PU385 (400%EC/PC) (▲), LiClO ₄ e EC/PC	137
Figura 3. 18. Ciclos de carga e descarga (a) inicial (b) depois de 1000 ciclos de carga/descarga das diferentes células capacitivas	138
Figura 3. 19. Gráfico de Ragone dos supercapacitores redox utilizando diferentes eletrólitos poliméricos, PVdF-HFP:LiClO ₄ :EC/PC (●), PU385:LiClO ₄ :EC/PC(▲) e IPNE3:LiClO ₄ :EC/PC (■).....	140
Figura 3. 20. Microscopia eletrônica de varredura da área transversal do eletrodo impresso de carbono	141
Figura 3. 21. Voltamogramas cíclicos da célula capacitiva PCE/IPNE3/PCE. Estudo da janela eletroquímica.....	142
Figura 3. 22. Ciclos de carga e descarga de células capacitivas utilizando a IPNE 3 como eletrólito polimérico e (a) eletrodo de polipirrol (PPy) e (b) eletrodo impresso de carbono (PCE)	143
Figura 3. 23. Voltamograma cíclico em células PCE/IPNE3/PCE com eletrodos (PCE) de diferentes espessuras.....	145
Figura 3. 24. Ciclo inicial descarga e descarga de células capacitivas utilizando a IPNE 3 como eletrólito polimérico e eletrodo impresso de carbono (PCE) com diferentes números de camadas de carbono poroso ativo.....	145
Figura 3. 25. Voltamograma cíclico de capacitores utilizando eletrodos com diferentes polímeros de ligação.....	146
Figura 3. 26. Voltamograma cíclico de eletrodos produzidos com diferentes tipos de carbono ativado.....	147
Figura 3. 27. Termogramas de DSC das IPN com solventes (a) 50% de NMP e (b) 50% EC	149
Figura 3. 28. Voltamograma cíclico das IPN com solventes (a) 50% de NMP e (b) 50% EC	150
Figura 3. 29. Gráfico de Arrhenius que correlaciona a condutividade com a temperatura...	151
Figura 3. 30. Comparação entre os voltamogramas das células utilizando diferentes métodos de obtenção do eletrólito polimérico de IPN.....	152
Figura 3. 31. Voltamogramas cíclicos da célula capacitiva PCE/IPNEGel100/PCE. Estudo da janela eletroquímica.....	152
Figura 3. 32. Ciclos de carga e descarga 0,1- 2,0V da célula PCE/IPNGel100/PCE.....	153
Figura 3. 33. Valores de eficiência cíclica (■) e capacitância (●) em função do número de ciclos de carga e descarga.....	154
Figura 3. 34. Protótipo da célula de supercapacitor desenvolvida nesta Tese.....	155

Capítulo 4

Figura 4. 1. Absorção de medicamentos administrados por via oral em função do tempo (CME = concentração mínima efetiva, CMT = concentração mínima tóxica).....	162
Figura 4. 2. Distribuição percentual de vendas de “patch” transdérmico.....	164
Figura 4. 3. Sistema típico de iontoforese anódica. D ⁺ é a droga carregada positivamente com o contra-íon A ⁻	166

Figura 4. 4. Reação do MDA com o ácido nitroso.....	178
Figura 4. 5. Formação do complexo colorido diazo.....	179
Figura 4. 6. Curva de calibração do MDA.	180
Figura 4. 7. Hidrólise do isocianato MDI.....	180
Figura 4. 8. Modelo esquemático da célula teste de transporte transdérmico.....	182
Figura 4. 9. Curva de calibração da lidocaina.HCl	182
Figura 4. 10. Transporte de medicamento por iontoforeses de LidHCl armazenada na IPN3/PEG400 através da membrana de celofane. Os eletrodos usados foram Ag (área = 1.3 cm ²) e Ag/AgCl.	186
Figura 4. 11. Transporte de medicamento por iontoforeses de LidHCl armazenada em IPN3/PEG400, IPN3/PG e IPN3/(PG/PEG 50/50) através da membrana de celofane na corrente constante de 2.0mA.	187
Figura 4. 12 Transporte de medicamento por iontoforeses de LidHCl armazenada em IPN4/ aceleradores através da membrana de celofane na corrente constante de 4,0 mA.	188
Figura 4. 13. Transporte de medicamento por iontoforeses de LidHCl armazenada em IPN4/ aceleradores através da membrana de celofane na corrente constante de 2,0 mA. (área do eletrodo= 1.3cm ²). Efeito sinérgico entre o PG e o E2.....	189
Figura 4. 14. Transporte de medicamento por iontoforeses de LidHCl armazenada em IPN4/ E2 através da membrana de celofane (a) diferentes correntes e (b) após 30 minutos.	190

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1. 1. Variáveis independentes do projeto de experimentos.....	26
Tabela 1. 2. Intervalos e variáveis independentes do projeto de experimentos.....	28
Tabela 1. 3. Variação da Tg, porcentagem de inchamento e módulo elástico das semi-IPNs nas duas temperaturas de cura.....	34
Tabela 1.4. Valor do fator de probabilidade (p) as variáveis independentes	34
Tabela 1. 5. Variação da Tg e da porcentagem de inchamento das IPNEs CoPU/PMMA. ...	43

Capítulo 2

Tabela 2.1. Valores de resistência (Rs e Rp) e dos parâmetros p e k dos elementos de constante de fase do modelo 5.....	92
Tabela 2. 2. Valores de transições térmicas, inchamento e condutividade iônica (σ) das IPNE.....	97

Capítulo 3

Tabela 3. 1. Diferenças entre baterias e supercapacitores	109
Tabela 3. 2. Alguns exemplos de supercapacitores encontrados na literatura.....	110
Tabela 3. 3. Células capacitivas testadas com diferentes eletrólitos gel de IPN.....	124
Tabela 3. 4. Valores de condutividade iônica e capacitância específica das IPNEs.....	132

Capítulo 4

Tabela 4. 1. Estrutura das moléculas de medicamento transportadas por iontoforese.....	173
Tabela 4. 2. Valores de isocianato livre nas membranas de IPN.....	183
Tabela 4. 3. IPN3 contendo lidocaina.HCl. Resultados de solubilidade, inchamento e condutividade.....	185
Tabela 4. 4. IPN4 contendo LidHCl e diferentes aceleradores de penetração. Resultados de condutividade (σ), inchamento, razão de medicamento transportado (DDR (*)) $\mu\text{g/ml.min}$ e percentual de medicamento na membrana.....	188

ÍNDICE

LISTA DE ABREVEATURAS E SÍMBOLOS.....	VI
RESUMO.....	X
ABSTRACT.....	XII
PUBLICAÇÕES.....	XIV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XVI
ÍNDICE DE TABELAS.....	XX

INTRODUÇÃO	1
-------------------------	----------

OBJETIVO.....	5
----------------------	----------

1. REDES DE POLÍMEROS INTERPENETRANTES.....	6
--	----------

1.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
1.1.1. Introdução.....	7
1.1.2. Redes de Polímeros Interpenetrantes	7
Classificação das IPNs	9
Propriedades das IPNs	12
1.1.3. IPNs a partir de monômeros naturais	15
Óleo de mamona	16
IPN de PU de óleo de mamona / Poliestireno (PS).....	17
IPN de PU / Poli(tereftalato de etileno) (PET)	18
IPN de PU / Poliésteres	18
IPN de PU / Poli(vinil piridina) (PVP)	19
IPN de PU / Poliacrilatos.....	20
1.1.4. Caracterização de IPNs	21
Análise Térmica	21
Espectroscopia.....	21
Microscopia.....	21
1.1.5. Aplicações de IPNs.....	22
Resinas trocadoras de íons	22
Microfibras Condutoras.....	22
Superfície articular em juntas artificiais.....	23
Eletrólitos poliméricos	23
1.2. MATERIAIS E MÉTODOS	25
1.2.1. Obtenção de Semi-IPNs de poliuretana de óleo de mamona e poli(metacrilato de metila).....	25
Materiais	25
Síntese das semi-IPNs PU/PMMA.....	25
Projeto fatorial de experimentos	26
1.2.2. Obtenção de full-IPNs de Poliuretana e PMMA reticulado.....	27
Materiais	27
Síntese dos copolímeros de poliuretana de óleo de mamona e poli(etileno glicol)(PEG) – CoPU	27
Síntese das full-IPNs CoPU/PMMAr	27
Projeto fatorial de experimentos	28
1.2.3. Caracterização das IPNs	28
Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	28

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	28
Análise Termogravimétrica (TGA).....	29
Análise Mecânica Dinâmica (DMA).....	29
Teste de Inchamento	29
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
1.3.1. Semi-IPNs de poliuretana de óleo de mamona (PU) e poli(metacrilato de metila) (PMMA).....	31
1.3.2. Desenvolvimento de eletrólitos polimérico de IPN a partir de poliuretanas (IPNE).....	39
1.4. CONCLUSÕES.....	45
1.5. REFERÊNCIAS	47
2. ELETRÓLITO POLIMÉRICO.....	51
2.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	52
2.1.1. Introdução.....	52
2.1.2. Eletrólitos Sólidos	52
2.1.2. Eletrólito Polimérico	53
Tipos de eletrólitos poliméricos.....	55
Eletrólito polimérico sem solvente	56
Eletrólitos Géis.....	59
Eletrólitos poliméricos comerciais.....	60
2.1.3. Mecanismos de Transporte Iônico.....	60
2.1.4. Aplicações.....	66
Baterias.....	66
Supercapacitores	66
Célula Combustível.....	66
Reservatórios de medicamentos.....	67
2.1.5. Caracterização.....	67
Espectroscopia Raman.....	67
Medida de condutividade iônica.....	69
Plano Complexo de um eletrólito sólido ideal	77
2.2. MATERIAIS E MÉTODOS	79
2.2.1. Materiais	79
2.2.2. Preparação dos filmes de PVDF-HFP	79
2.2.3. Preparação dos filmes PU385	79
2.2.4. Síntese da IPN contendo LiClO ₄ – IPNSal1 e IPNSal2.....	80
2.2.5. Caracterização.....	80
Espectroscopia Raman.....	80
2.3.2. Impedância eletroquímica a.c.	81
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	<u>82</u>
2.3.1. Espectroscopia Raman.....	82
2.3.2. Análise Térmica	85
2.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	87
2.3.4. IPN versus eletrólitos poliméricos comerciais.....	98
2.4. CONCLUSÕES.....	101
2.5. REFERÊNCIAS	103
3. SUPERCAPACITORES.....	107
3.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	108
3.1.1. Introdução.....	108

3.1.2. Supercapacitores	108
3.1.3. Capacitores Redox	111
Polímeros condutores	112
Polipirrol (PPy)	113
3.1.4. Capacitores de camada dupla	115
Eletrodo Impresso de Carbono	117
3.1.5. Capacitores Híbridos	118
3.1.6. Caracterização Eletroquímica	119
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS	121
3.2.1. Materiais	121
3.2.2. Preparação dos eletrodos de polirrol (PPy)	121
3.2.3. Eletrodo impresso de carbono	122
3.2.4. Síntese de eletrólitos de IPN na forma de gel	123
3.2.5. Supercapacitor	124
3.2.6. Medidas Eletroquímicas	125
Impedância Eletroquímica	125
Voltametria Cíclica	125
Ciclos de Carga e descarga	126
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	127
3.3.1. Supercapacitores redox – Otimização das IPNEs	127
3.3.2. Supercapacitores redox – Comparação entre IPNE e polímeros comerciais	133
3.3.3. Capacitores de camada dupla – Eletrodo impresso de carbono	141
3.4. CONCLUSÕES	156
3.5. REFERÊNCIAS	157
4. DRUG DELIVERY	160
4.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	161
4.1.1. Introdução	161
4.1.2. Métodos de Absorção de Medicamentos	162
4.1.3. Características da pele	164
4.1.4. Transporte Transdérmico por Iontoforese	165
4.1.5. Descrição da técnica de Iontoforese	167
4.1.6. Reservatório de medicamentos	168
4.1.6. Medicamentos transportados por Iontoforese	172
4.1.7. Aceleradores Químicos de Penetração Transdérmica	175
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS	177
4.2.1. Materiais	177
4.2.2. Método colorimétrico para a determinação de aminas primárias aromáticas	177
4.2.3. Caracterização das membranas de IPN como reservatório de medicamento	180
4.2.4. Testes de Iontoforese para transporte de medicamento	181
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	183
4.3.1. Determinação da quantidade de isocianato livre na IPN	183
4.3.2. Testes de Iontoforese	184
4.4. CONCLUSÕES	192
4.5. REFERÊNCIAS	193
CONCLUSÃO GERAL E TRABALHOS FUTUROS	198

INTRODUÇÃO

Existe grande interesse no desenvolvimento de novos materiais capazes de armazenar energia, tais como baterias e supercapacitores para aparelhos de comunicação, incluindo rádios, telefones celulares, satélites, computadores portáteis e veículos elétricos. Estes materiais devem ser tão ou mais eficientes que os atualmente utilizados nestas aplicações. Existe uma necessidade em se produzir dispositivos de armazenamento de energia com baixo peso e vida longa para equipamentos continuamente lançados no mercado como jogos eletrônicos, telefones móveis, câmeras digitais e computadores.

Os eletrólitos poliméricos são materiais eletrolíticos que vem ganhando espaço no mercado de geração e armazenamento de energia. O rápido desenvolvimento de novos tipos de sistemas de geração e armazenamento de energia elétrica tem sido impulsionado por ações governamentais e por industriais com interesse em investir nesta área, principalmente em sistemas utilizando materiais no estado sólido. Um dos maiores desafios nestas pesquisas é o desenvolvimento de sistemas de eletrólito polimérico livre de solventes.

Polímeros condutores iônicos representam uma solução em potencial para o desenvolvimento de eletrólitos livre de solventes. As vantagens da utilização de eletrólitos poliméricos sólidos em relação aos eletrólitos líquidos são várias, sendo que estes são flexíveis, estão livres de apresentar problemas de vazamento, são resistentes a choques e a vibrações e, podem ser utilizados em uma ampla faixa de temperatura e voltagem. Entretanto, existem algumas desvantagens na utilização dos eletrólitos poliméricos como a baixa condutividade iônica desses a temperatura ambiente, dificuldade em se ter um bom contato na interface eletrodo/eletrólito, a disponibilidade de materiais poliméricos apropriados e o custo elevado de algumas membranas poliméricas utilizadas como eletrólito.

Filmes finos de polímeros podem ser usados como um eletrólito, bem como separador de eletrodos em dispositivos eletrônicos, tais como baterias

de lítio, supercapacitores, janelas inteligentes e sensores. Neste caso, os polímeros ionicamente condutores atuam como solvente imóvel carregado de íons que se deslocam conforme a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos.

As redes de polímeros interpenetrantes (IPNs) à base de poliuretana são ótimos candidatos para serem utilizados como o polímero base, devido às boas propriedades adesivas e estrutura amorfa de algumas poliuretanas. O uso de membranas de IPNs com propriedades adesivas pode melhorar o contato entre eletrodo/eletrólito, diminuindo os problemas associados à interface. Além disto, as IPNs a base de poliuretana de óleo de mamona são economicamente viáveis, com custo bastante inferior aos polímeros utilizados em eletrólitos poliméricos disponíveis no mercado.

O trabalho desenvolvido nesta Tese de Doutorado de uma maneira geral, consistiu no desenvolvimento de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) a base de poliuretana, obtidas a partir de óleo de mamona, considerado um monômero natural, e outros polímeros como poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poli(etileno glicol). Essas foram obtidas na forma de membranas e então adequadas ao uso como eletrólito polimérico.

O capítulo 1 desta Tese apresenta uma revisão sobre redes interpenetrantes de polímeros (IPNs) e descreve a síntese de IPNs a base de poliuretana (PU) e PMMA. Nesta etapa do trabalho foram avaliadas as variáveis de síntese utilizando-se ferramentas estatísticas. Dois projetos fatoriais de experimentos foram equacionados. Primeiramente, foram sintetizadas semi-IPNs de poliuretana, a partir de óleo de mamona comercial, e PMMA linear. Nesta etapa, o trabalho visou à avaliação das condições de síntese das semi-IPNs. A caracterização dos materiais foi realizada segundo suas propriedades térmicas e mecânicas, bem como sua capacidade de inchamento em diferentes solventes. Modificações na síntese das IPN foram realizadas para que o material resultante tivesse as características necessárias para utilização como eletrólito polimérico. Assim, IPNs a base de PU foram obtidas a partir da copolimerização do óleo de mamona com poli(etileno glicol) (PEG), que possui estrutura semelhante a do poli(óxido de etileno) (PEO), já utilizado como eletrólito polimérico. O PEO é um eletrólito

polimérico de referência devido a sua enorme capacidade de solvatação de íons de lítio, entretanto este material possui uma condutividade muito baixa a temperatura ambiente atribuída ao alto teor de fase cristalina. Na polimerização do PMMA foi utilizado um agente de reticulação para obtenção de uma IPN onde os dois polímeros formam redes, denominada *full*-IPN.

O Capítulo 2 desta Tese descreve a importância da aplicação dos eletrólitos sólidos para a indústria química e farmacêutica bem como as técnicas para a caracterização destes materiais. Os eletrólitos poliméricos a base das IPN (IPNE) foram preparados através do inchamento em solução iônica para que ocorresse a fixação de íons de lítio e caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica e Raman. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles de membranas poliméricas utilizadas comercialmente como eletrólito polimérico, tais como poliuretana comercial e copolímero fluorado poli(difluoreto de vinilideno)-(hexafluorpropileno) (PVdF-HFP).

O capítulo 3 desta Tese se refere à aplicação das membranas de IPNs como eletrólito polimérico em células de supercapacitores. Este capítulo consiste de uma revisão a respeito de supercapacitores e das técnicas eletroquímicas utilizados para a caracterização deste tipo dispositivo. Supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia e sua capacidade de armazenamento é denominada de capacitância. Capacitores são responsáveis pela liberação de picos de energia, logo devem ser células com alta densidade de potência e baixa densidade de energia. Neste capítulo está descrito então, a utilização das membranas de IPNE desenvolvidas e os resultados obtidos quando testadas em células capacitivas utilizando polipirrol (PPy) e carbono impresso (PCE) como eletrodos. As IPNEs foram otimizadas utilizando o eletrodo teste de PPy, neste caso foram produzidas células capacitivas do tipo redox. Numa segunda etapa, a IPNE com melhores resultados foi testada em células capacitivas com eletrodo de carbono impresso.

O capítulo 4 desta Tese versa sobre a aplicação de IPNs como eletrólito polimérico na indústria farmacêutica, e, portanto contém uma revisão sobre liberação de medicamentos através da pele (*drug delivery*) e os

resultados obtidos com as IPNs. As IPNEs, nesse caso, foram obtidas pela introdução da droga lidocaina em forma de sal na matriz IPN. As IPNEs foram testadas como reservatório de medicamento em estudos de transporte ativo através da pele, ou seja, estudos de iontoforese. A aplicação de uma corrente através de dois eletrodos é um dos métodos que pode ser utilizado para facilitar o transporte transdérmico de medicamentos uma vez que a pele atua como uma barreira. Outra opção é a utilização de aceleradores químicos de penetração. Foram realizados testes com diferentes composições IPNE/solvente para avaliar o transporte da lidocaína.HCl através de uma membrana artificial de celofane em uma célula de iontoforese adaptada. A lidocaína.HCl é uma droga iônica usada como anestésico local. O transporte da lidocaína.HCl foi avaliado utilizando-se diferentes densidades de correntes entre os eletrodos. A influência da adição de aceleradores químicos de penetração, combinado com a iontoforese, também foi avaliada no transporte da lidocaína.HCl.

A parte final desta Tese contém as principais conclusões a respeito do trabalho realizado bem como as perspectivas na área de eletrólitos poliméricos e sugestões de trabalhos futuros.

META

Sintetizar, caracterizar e avaliar o potencial de aplicação de redes de polímeros interpenetrantes (IPN), a base de poliuretana obtida a partir de óleo de mamona, como eletrólito polimérico em supercapacitores e como reservatório para transporte de medicamentos por iontoforese.

OBJETIVOS

Estudar os parâmetros de síntese das redes de polímeros interpenetrantes, tais como composição, ordem de adição, temperatura e tempo de reação e cura.

Avaliar as propriedades condutoras das IPNs como eletrólitos poliméricos (IPNE).

Testar as membranas de IPNE em células capacitivas utilizando voltametria cíclica, carga/descarga e espectroscopia de impedância.

Avaliar o uso de tipos diferentes de eletrodos em células capacitivas, com a finalidade de se obter a melhor combinação eletrodo/eletrólito para a fabricação de um protótipo de uma célula comercial.

Investigar o potencial de aplicação das IPNs em outras áreas, como por exemplo na indústria farmacêutica, através do estudo do desempenho das membranas como reservatório de medicamentos em sistemas de transporte através da pele.

CAPÍTULO 1

REDES DE POLÍMEROS INTERPENETRANTES

Revisão Bibliográfica	07
Materiais e Métodos	25
Resultados e Discussão	31
Conclusões	45
Referências	47

1.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1.1. Introdução

Este capítulo consiste de uma revisão sobre redes de polímeros interpenetrantes (IPN), definições, classificação, métodos de obtenção, tipos de polímeros empregados e aplicações destes materiais.

A síntese das IPNs realizada nesta Tese, consistiu de dois estudos diferentes. A primeira parte do trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade do sistema de polimerização montado no laboratório e estudar alguns parâmetros de reação. Através de um projeto fatorial de experimento foram estudadas três variáveis de síntese da polimerização seqüencial de poliuretana de óleo de mamona e poli(metacrilato de metila) linear, os resultados obtidos foram comparados com trabalhos citados na literatura. Numa segunda etapa, foram sintetizadas IPNs com o objetivo desenvolver um novo material para a aplicação como eletrólito polimérico. A síntese da poliuretana, anteriormente produzida utilizando somente óleo de mamona e toluenodisocianato (TDI), foi modificada pela adição do poli(etileno glicol) (PEG), formando então, um copolímero de poliuretana (CoPU). O efeito da massa molar do PEG bem como a quantidade deste foram duas das variáveis de síntese avaliadas. A síntese do segundo polímero, o poli(metacrilato de metila) (PMMA), foi modificada através da adição de um agente de reticulação formando uma segunda rede polimérica, PMMA reticulado (PMMAr). Os polímeros foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, análise térmica e teste de inchamento.

1.1.2. Redes de Polímeros Interpenetrantes

Rede de polímeros interpenetrantes (IPN) é o nome dado à combinação íntima de dois ou mais polímeros em forma de rede, no qual pelo menos um polímero é sintetizado ou reticulado na presença do outro. Diferente do que ocorre na copolimerização, na obtenção de IPNs não existe

a introdução de ligações covalentes entre os dois polímeros, ou seja, um monômero genérico **A** reage apenas com outras moléculas deste monômero, e o monômero **B** reage com moléculas de **B**. Deste modo, da mesma forma que as misturas mecânicas ou blendas, e os copolímeros, as IPNs representam uma terceira opção pela qual é possível combinar fisicamente dois polímeros diferentes. A Figura 1.1. apresenta um desenho esquemático da conformação de uma IPN formada por dois polímeros reticulados [1].

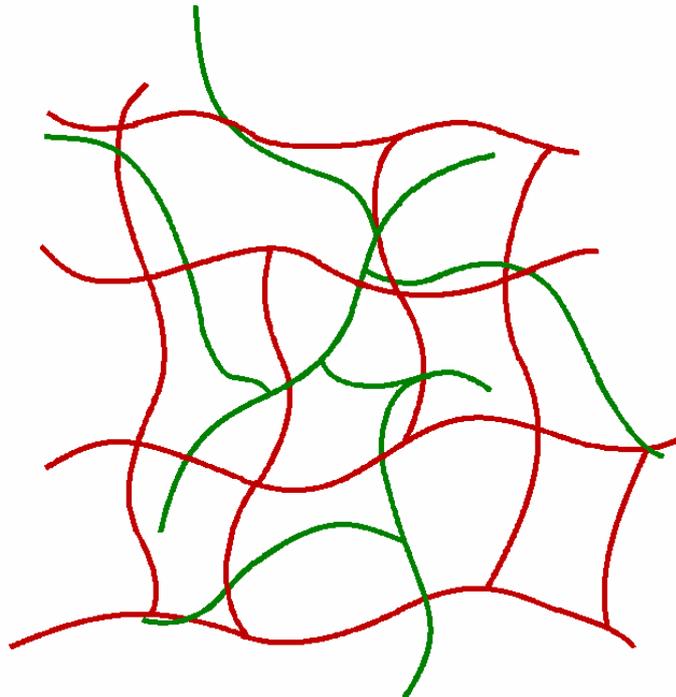


Figura 1. 1. Rede de polímeros interpenetrantes (IPN) (— polímero A; — polímero B).

A combinação de dois ou mais polímeros é uma maneira de se obter materiais com propriedades diferenciadas ou específicas visando uma determinada aplicação. As propriedades individuais dos polímeros, tais como, processabilidade, flexibilidade, resistência à tensão e ao impacto e resistência química, podem ser modificadas conforme a necessidade. As propriedades físicas de uma IPN dependem das propriedades dos polímeros originais e da forma como são combinados.

A mistura mecânica ou blenda tem sido a forma tradicional de combinação física de dois ou mais polímeros através da mistura destes no estado fundido, em solução ou em dispersão. Nas blendas, assim como nas

IPNs não existe ligação química entre os polímeros combinados. No caso da copolimerização, existem ligações covalentes entre dois ou mais tipos de monômeros. Os copolímeros podem ser randômicos, em bloco, alternado e grafitizado dependendo da estrutura da cadeia polimérica formada.

Uma IPN se distingue de uma blenda e um copolímero principalmente por dois fatores:

1. A IPN incha, mas não se dissolve em solventes;
2. A IPN não escoa e não se rompe com facilidade.

Classificação das IPNs

As redes de polímeros interpenetrantes se classificam em diferentes categorias conforme o procedimento utilizado na sua síntese e a estrutura física da rede. As IPNs são divididas em IPN seqüencial ou simultânea, dependendo das etapas da síntese, full-IPN, semi-IPN I ou semi-IPN II, pseudo IPN, IPN termoplástica ou látex de acordo com a estrutura dos polímeros que formam a rede destas [2].

IPN Seqüencial: Na síntese seqüencial é combinado um monômero A, um agente de reticulação e um iniciador para formar uma rede A. A rede A se expande ou incha na presença do monômero B. O monômero B polimeriza *in situ* formando a rede B interpenetrada na rede A.

IPN Simultânea: Estas são obtidas pela polimerização simultânea dos monômeros A e B ou pré-polímeros lineares dos dois tipos de monômeros com seus respectivos agentes de reticulação e catalisadores, em polimerização em massa, solução ou suspensão. Os monômeros individuais são polimerizados via radical livre ou por etapa. É importante que o tipo de mecanismo de reação de obtenção dos polímeros seja diferente para que não haja a possibilidade deles reagirem entre si.

Full - IPN: Denominação dada a todas as IPNs contendo dois ou mais polímeros reticulados, independente se o método de obtenção é seqüencial ou simultâneo. Homo IPN é a denominação de um tipo especial de *full*-IPNs, onde o mesmo polímero é utilizado para formação de ambas as redes.

Constituem um dos primeiros tipos de IPNs comercializados e são utilizados como modelo em trabalhos teóricos.

Semi-IPN I e semi-IPN II: Se um polímero é uma rede e o outro é linear tem-se uma semi-IPN. Caso o primeiro polímero formado seja reticulado e o segundo seja linear tem-se a semi-IPN I, se o primeiro polímero é linear e o segundo reticulado a rede é denominada semi-IPN II.

Pseudo IPN: A pseudo IPN, assim como as semi-IPN, consiste de um polímero reticulado combinado com um polímero linear. Entretanto, neste caso a diferença para semi-IPN é que a polimerização ocorre simultaneamente.

IPNs tipo Látex: Formadas por polimerização em emulsão. A morfologia da IPN depende de como os componentes são polimerizados. Ambos monômeros podem ser adicionados ao mesmo tempo, o que tenderá a produzir uma morfologia de partículas mais uniforme (IPN simultânea). Os monômeros podem também ser adicionados em estágios. O monômero A pode ser polimerizado para formar um látex e o monômero B pode ser então adicionado (IPN seqüencial). Dependendo quão rápido o monômero B difunde no látex, pode-se obter uma incorporação homogênea do monômero no látex ou a maior parte do monômero B poderá reagir próximo à superfície das partículas de látex, obtendo uma morfologia “*core-shell*” (nucleada fechada).

IPN termoplástica: Pelo menos um dos componentes da IPN é termoplástico. As redes são formadas por reticulação física. Moldáveis, podem ser extrudadas e, principalmente, podem ser recicladas, sendo utilizadas em várias aplicações.

A Figura 1.2. mostra esquematicamente a rota de obtenção de IPNs seqüenciais e IPNs simultâneas.

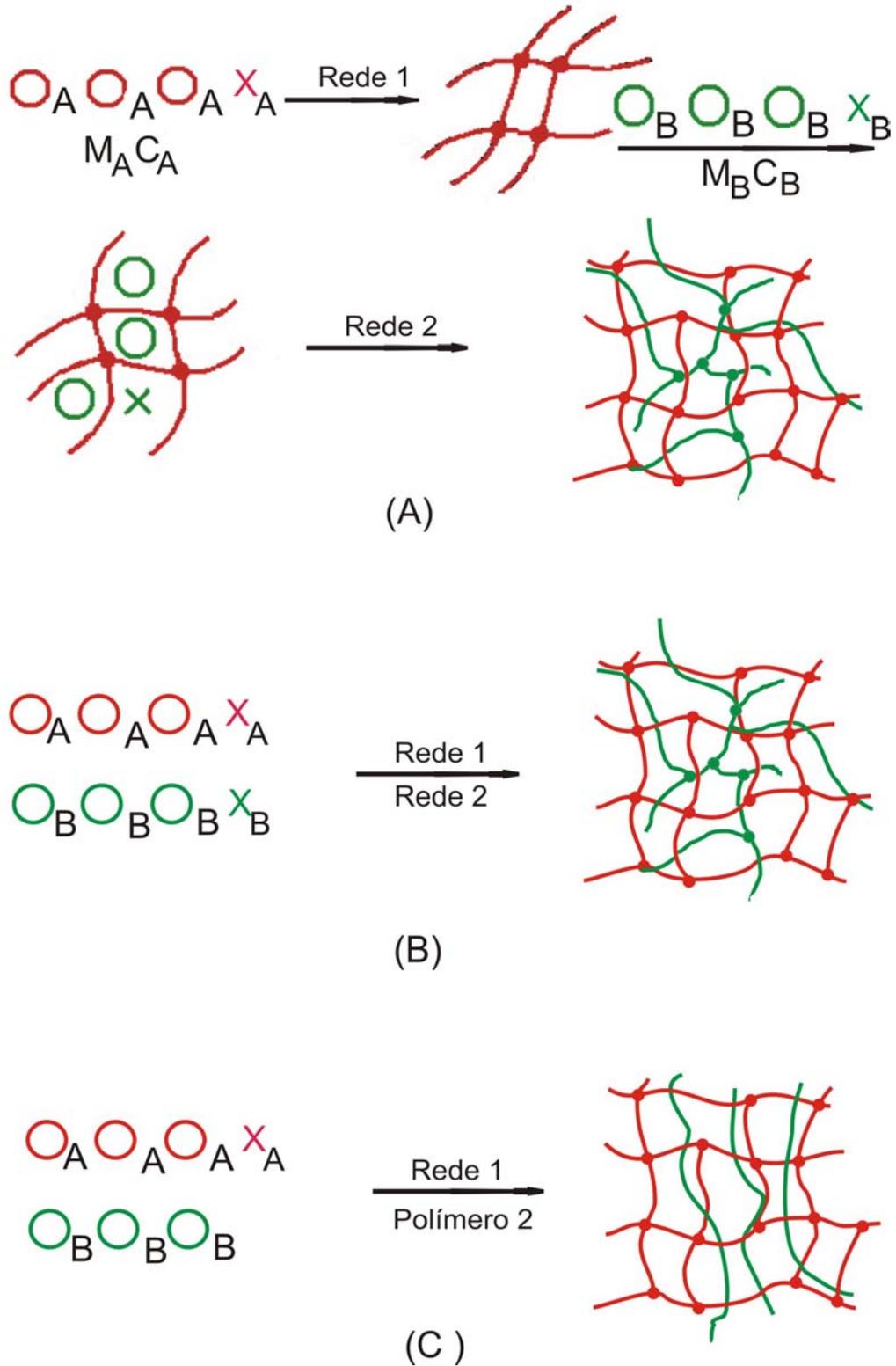


Figura 1. 2. Esquema da rota de obtenção de IPNs: (a) seqüencial (— rede 1, — rede 2); (b) simultânea (— rede 1, — rede 2); (c) pseudo-IPN (— rede 1, — polímero linear 2) (○ = monômero A, ○ = monômero B, M = monômero, C = catalisador, X = agente de reticulação) ⚡.

Propriedades das IPNs

A obtenção de redes de polímeros interpenetrantes permite controlar o comportamento mecânico e as propriedades de fase de um material com duas fases. Devido à composição química múltipla e detalhes de síntese envolvendo a formação de IPNs, materiais com comportamento mecânico diferenciados podem ser obtidos. As interações físicas entre as fases são tão importantes quanto à reticulação entre os componentes que determinam as propriedades mecânicas e a coexistência das duas fases [1].

A síntese de redes de polímeros é o único modo de combinar dois ou mais polímeros reticulados sem que haja separação extensa das fases, uma vez que a mistura mecânica produz blendas multifásicas, devido à incompatibilidade termodinâmica dos polímeros. A incompatibilidade ocorre devido ao aumento da entropia com a mistura dos polímeros imposta pelo comprimento da cadeia. Entretanto, se a mistura é feita quando a massa molar ainda é pequena, a reticulação ocorre simultaneamente com crescimento da cadeia e a separação de fases pode ser cineticamente controlada. O entrelaçamento das cadeias é permanente e a separação de fases só pode ocorrer com a quebra das ligações covalentes. A separação de fases ocorre principalmente devido à incompatibilidade dos polímeros. Nos polímeros com alta incompatibilidade a separação de fases termodinâmica é tão poderosa que pode ocorrer antes da reticulação das redes, misturando apenas pequenas quantidades dos polímeros [2,3].

Quando a mistura é feita com polímeros compatíveis a separação de fase é menor. Entretanto, não existe uma compatibilidade total, em uma IPN. Os domínios da fase dispersa podem ser largos (micrometros), intermediários (100 nanômetros) e totalmente misturados, não existindo uma estrutura de domínio resolvível [1].

Quando os monômeros ou os polímeros da IPN formam uma solução verdadeira, o aspecto chave a ser considerado a seguir é o mecanismo de formação de rede. Para estes sistemas, as propriedades finais do material serão determinadas pela morfologia da mistura no ponto de gel e da fase mais contínua. Se uma das redes que começa a se formar se torna incompatível com outros componentes, a separação de fase irá ocorrer

durante a polimerização, talvez antes do ponto de gel. Neste caso, as variáveis que afetam o ponto de inversão devem ser levadas em consideração. Em sistemas de duas fases a dificuldade da fase dispersa para atingir o ponto de gel não é crítica desde que esta fase provoque pequenas alterações na morfologia do sistema final.

Se a separação de fase não ocorre antes do ponto de gel da primeira rede, o que significa que o primeiro polímero a apresentar ponto de gelificação possui mais chances de se tornar a fase contínua e pode determinar o comportamento físico e mecânico do sistema total fora à proporção da fração mássica entre eles.

A combinação das redes polimérica, dependendo da composição em que são feitas, resulta em IPNs com morfologias controladas e com propriedades diferentes. Um polímero vítreo a temperatura ambiente ($T_g > T_A$) combinado com um elastômero ($T_g < T_A$) resulta numa borracha reforçada se o elastômero for a fase contínua e predominante, ou em um plástico de alto impacto se a fase vítrea for contínua. Uma maior homogeneidade da mistura das fases garante melhores propriedades mecânicas devido ao aumento da densidade de reticulação física. As IPNs são sintetizadas em várias composições para obtenção de propriedades otimizadas como resistência térmica, à tensão e ao impacto, e propriedades de superfície como tensão de superfície crítica.

As IPNs apresentam vários graus de separação de fase. A fase varia conforme da porção da interface e da continuidade do domínio, o que interfere nas propriedades mecânicas como módulo e temperatura de transição vítrea (T_g). A composição dos polímeros determina quando se está perto de formar duas fases imiscíveis, da mesma forma que ocorre em copolímeros grafitizados ou triblocos. A separação das fases ocorre devido à diminuição da entropia da mistura quando da polimerização, conforme a equação termodinâmica (equação 1.1).

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad 1.1$$

Onde a energia livre de Gibbs é representada por ΔG_M , ΔH_M é a entalpia e ΔS_M a entropia de mistura que muda de um valor negativo para positivo com o aumento da massa molar do polímero formado.

A polimerização acarreta uma diminuição na entropia do sistema em relação às unidades dos monômeros, principalmente pela redução da aleatoriedade do sistema. Dependendo da variação verificada de entalpia (positiva ou negativa) o valor de energia livre de mistura sofre alteração, a qual determina a extensão de separação de fases do sistema. Desta maneira na maioria dos casos a separação de fases acontece. A IPN pode ser compatibilizada pela escolha de monômeros com parâmetros de solubilidade similar e, em geral, quanto menor os domínios de fase mais compatível são as redes na IPN [1].

Todos os polímeros apresentam temperatura de transição vítrea (T_g) na passagem do estado vítreo para o elastomérico. As IPNs incompatíveis ou com separação de fase apresentam duas T_g s distintas referentes a cada polímero. Por outro lado, quando a compatibilidade entre os polímeros é total, a rede polimérica apresenta apenas uma T_g . Esta temperatura depende da fração mássica e da T_g de cada polímero e pode ser determinada teoricamente pela relação $1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2}$, onde T_{g1} e T_{g2} são as temperaturas de transição vítrea e, W_1 e W_2 as frações mássicas dos polímeros 1 e 2, respectivamente. Figura 1.3 mostra a variação dos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') da IPN de poli(acrilato de etila)-poli(metacrilato de metila) (PMMA), cujos polímeros são compatíveis, e da IPN de poli(acrilato de etila)-poliestireno (PS) de polímeros não compatíveis.

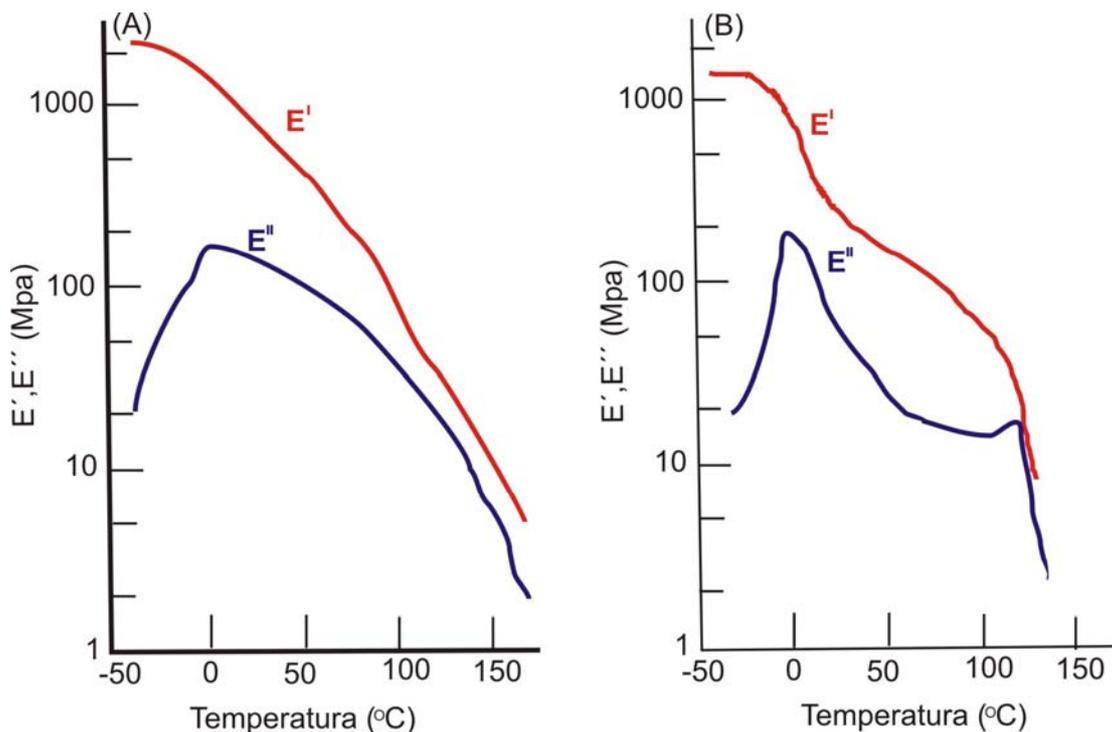


Figura 1. 3. Módulo E' e E'' das IPNs (a) poli(acrilato de etila)-PMMA (53%); (b) poli(acrilato de etila)-PS (51%) [1].

Observa-se que o módulo de perda na região da T_g da IPN compatível apresenta somente um pico largo, enquanto que no caso da IPN de polímeros incompatíveis se observam dois picos relativos a T_g de cada polímero. Um aumento da densidade de reticulação da IPN desloca a T_g para valores superiores.

1.1.3. IPNs a partir de monômeros naturais

As pesquisas utilizando poliuretana (PU) à base de óleos naturais na obtenção de IPN iniciaram no final da década de 70 e início da de 80 [4-8]. A partir dos estudos realizados, foram testadas diversas combinações de poliuretana com diferentes monômeros vinílicos visando à obtenção de redes poliméricas com propriedades específicas. Estas foram desenvolvidas para aplicações diferenciadas, tais como adesivo [3,9,10], modificador de cristalinidade [11-13] e transportador interfacial de íons entre eletrodo e eletrólito [14,15].

Nas últimas décadas, muitas pesquisas foram realizadas com o objetivo de desenvolver novos materiais a partir de recursos naturais. Óleos

naturais funcionalizados, principalmente triglicerídeos, foram utilizados para a obtenção de IPNs, tais como óleo de vernonia e óleo de mamona, os quais possuem funcionalidade química múltipla. Sendo estes recursos naturais renováveis, representam uma alternativa natural de matéria prima para a produção de polímeros [16].

Como os óleos podem ser reticulados através de reações de crescimento de cadeia por etapas, tal fato proporcionou a utilização destes óleos na obtenção de IPN. As redes de triglicerídeos típicos são por si próprias elastômeros flexíveis que podem ser utilizadas como tenacificantes de plásticos frágeis. O óleo de mamona em particular tem recebido atenção especial e é produzido em larga escala comercial. Existem outros óleos triglicerídeos funcionalizados, entretanto nenhum deles é produzido em quantidade tal como no caso do óleo de mamona. [12,13,17]

Óleo de mamona

O óleo de mamona tem sido utilizado como uma fonte extremamente promissora para a obtenção de poliuretana, utilizada na obtenção de uma série de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) [18].

O óleo de mamona é um monômero natural, um triglicerídeo (Figura 1.4) formado por cerca de 90% de ácido ricinoléico, com 03 hidroxilas e 03 ligações duplas, e 10% de resíduo de ácido não funcionalizado [19]. Devido à trifuncionalidade do óleo de mamona, este é bastante utilizado na obtenção de redes de polímeros interpenetrantes formando redes de poliuretana.

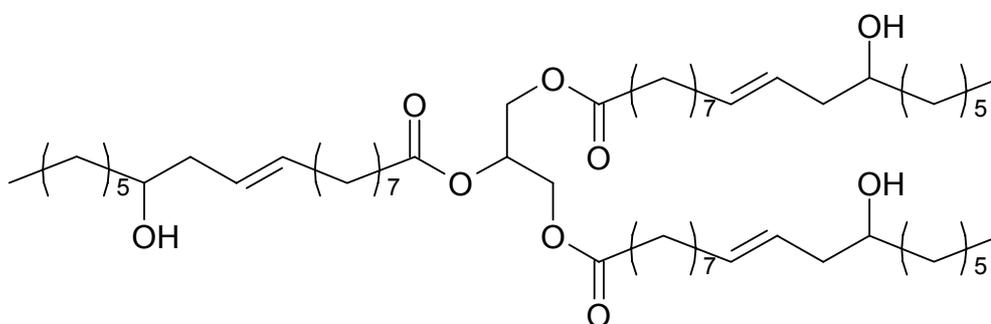


Figura 1. 4. Estrutura química do triglicerídeo do ácido ricinoleico.

A reação de policondensação ocorre entre o grupamento OH e o isocianato. O isocianato exibe alta reatividade frente a uma variedade de substâncias contendo um átomo de hidrogênio ativo como água, fenóis, tióis, aminas, amidas e grupos carboxilas. Em temperaturas elevadas, as reações laterais podem conduzir a uma ramificação adicional. As reações laterais podem ser evitadas utilizando temperaturas abaixo de 120°C e evitando a catalise ácida e básica. Aumentando-se o teor de isocianato na reação ocorre um decréscimo no tamanho dos domínios elastoméricos com melhora da fase contínua resultando no aumento da resistência à tensão e diminuição da alongação do material.

Devido a grande versatilidade da poliuretana unida a simplicidade da sua síntese e as propriedades do produto final (elastomérico ou polímero rígido) as poliuretanas se tornaram um componente básico utilizado na obtenção de IPNs.

IPN de PU de óleo de mamona / Poliestireno (PS)

Poliuretanas obtidas a partir de óleo de mamona e estireno apresentam morfologia de duas fases. As propriedades mecânicas de sistemas de duas fases como PU/PS estão associadas à fase contínua e de inversão [20].

No caso específico da formação de IPN de PU/PS a reação de esterificação ocorre em temperaturas de 180-250 °C e a água de reação deve ser removida rapidamente. Em geral, o tempo de reação depende da reatividade da mistura, da estequiometria, temperatura, pressão, massa molar do poliéster resultante, da rapidez com que a água é removida e da atividade do catalisador (se usado).

Kumar *et al* [21] estudou o ponto de inversão de fase em sistemas utilizando óleo de mamona, tolueno diisocianato (TDI), ácido sebáceo (PU-poliéster) e poliestireno reticulado com divinil benzeno (DVB) para várias composições. Ku *et al* [22] avaliou a obtenção de IPNs simultâneas de óleo de mamona, metileno diisocianato (MDI) e poliestireno em diferentes razões PU/PS. Neste estudo verificaram que a inversão de fase ocorre com 20 a 30% de PU e, o aumento na resistência à tensão ocorre com aumento da

fração em peso de PS. A elongação na ruptura máxima foi observada para a IPN com 50% de PU.

IPN de PU / Poli(tereftalato de etileno) (PET)

Em estudos realizados por Barret e Sperling [12,13] foram descritas as sínteses de semi-IPN utilizando PET e óleo de mamona (naturalmente hidroxilado) ou óleo de vernonia (naturalmente epoxilado). As redes de polímeros formadas a partir de óleos naturais são amorfas e o PET é um material termoplástico semicristalino. O uso da mamona e outros óleos triglicéridos com polímeros termoplásticos foram limitados principalmente devido ao uso de plastificantes e estabilizantes. O PET semicristalino possui propriedades excepcionais no que diz respeito às exigidas para um plástico de engenharia, entretanto, a taxa de cristalização é baixa. Redes e blendas de PET com óleos triglicéridos foram sintetizadas para melhorar as propriedades do PET cristalino, tais como resistência a tração e taxa de cristalização.

O PET é o produto de condensação do ácido teraftálico e etileno glicol. O óleo de mamona pode polimerizar com o ácido teraftálico em competição com o etileno glicol, logo a formação de rede de polímeros interpenetrantes simultânea a partir dos monômeros é impossível. Embora o PET e a rede de óleo de mamona sejam poliésteres, estes são imiscíveis. Para controlar a morfologia e evitar a formação de duas fases um aquecimento contínuo do óleo de mamona e do PET faz-se necessário para produzir uma mistura miscível. Em conseqüência, ocorrem reações de troca interna de ligações formando um copolímero compatibilizado. A semi-IPN resultante apresentará uma estrutura híbrida, em que as reações de ligação de trocas internas afetam muitos aspectos da semi-IPN e se mostram potencialmente aplicáveis para outros sistemas.

IPN de PU / Poliésteres

A poliuretana apresenta propriedades únicas, incluindo uma excelente elasticidade e resistência à abrasão, alta resistência ao impacto e elongação, o que a torna muito atrativa para a utilização como adesivos, material para construção civil, solados de sapatos entre outros. Entretanto, estas

poliuretanas não podem ser utilizadas em aplicações que requerem módulo mecânico e resistência térmica. Por outro lado, a resina de vinil éster possui um alto módulo mecânico e resistência térmica, mas é muito quebradiça o que limita sua aplicação. Deste modo a preparação de IPNs contendo estes dois tipos de polímeros pode melhorar as deficiências das resinas individuais [10].

A poliuretana (PU) e o poli(vinil éster) (VE) formam IPNs do tipo *full-IPN*, onde blocos de PU-VE são polimerizados simultaneamente a partir de um pré-polímero de PU com pré-polímero estendido de vinil éster. Resultados da literatura [10] mostram que a resistência à tensão aumenta até o teor de PU máximo de 7,5% em massa. O módulo de tensão e a dureza diminuem com o aumento do teor de PU. O valor de transição vítrea das IPN é diferente dos valores das Tgs dos polímeros puro, o que indica a excelente compatibilidade entre os blocos de PU-VE.

IPN de PU / Poli(vinil piridina) (PVP)

G.G. Wang *et al* [19] sintetizaram IPNs com propriedades condutoras utilizando poliuretana (óleo de mamona e etileno glicol) e 2-polivinilpiridina (PVP). As reações de polimerização apresentaram alto rendimento, em torno de 93%. Foi relatada a influência da massa molar do poli(etileno glicol), a razão NCO/OH da rede de PU e da quantidade de vinilpiridina na cristalinidade e nas propriedades mecânicas dos materiais. As IPNs de PU/PVP possuem alta condutividade iônica a temperatura ambiente quando complexada com LiClO₄, com razão molar EO/Li igual a 20/1. O tipo de material produzido pode ser aplicado como transportador interfacial de íons entre eletrodo e eletrólito. Estudos recentes sobre a síntese de semi-IPN de poliuretana e PVP analisam as propriedades térmicas e mecânicas e ainda o comportamento das relaxações dielétricas do material [23].

As membranas perfluorsulfônicas, conhecidas comercialmente como Nafion, são utilizadas principalmente como membranas transportadoras de íons e membranas de exclusão de íons [24,25]. Em substituição as membranas fluoradas algumas membranas obtidas a partir da síntese de redes de polímeros interpenetrantes estão disponíveis comercialmente na forma de fibras e folhas. Estas membranas são feitas à base de poliacrilato e

o polímero comercial Celgard® (baseada em polipropileno) formando uma membrana porosa a base deste que apresentam boas propriedades de transporte de íons [26,27].

IPN de PU / Poliacrilatos

Numerosos estudos foram realizados com IPNs baseadas em poliuretana de óleo de mamona e polímeros acrílicos. Propriedades mecânicas, tais como tensão de ruptura e dureza, propriedades térmicas e a morfologia destes materiais foram avaliadas por diversos grupos de pesquisa nas últimas décadas [3,28-33]. Recentemente, Athawale *et al* [31] publicou uma revisão sobre a caracterização e aplicações de IPNs de poliuretana e polímeros vinílicos.

As IPN formadas a partir de poliuretana e poli(metacrilato de metila) (MMA) possuem boas propriedades mecânicas e podem ser aplicadas como adesivos para metais uma, vez que possuem um poder de adesão efetivo. L. Zhang e H. Ding [3] publicaram um estudo no qual foi avaliado a influência da razão NCO/OH da poliuretana e do teor de poli(metacrilato de metila) na rede sobre as propriedades mecânicas, propriedades térmicas, morfologia e viscosidade destes materiais. Quanto à morfologia das IPNS foi observado que o tamanho dos domínios de PMMA aumenta com o teor de MMA (40-60%), sem que ocorra a inversão de fase neste intervalo. A rede de polímeros assim obtida apresentou estabilidade térmica superior aos homopolímeros de origem. O poder de adesão das redes de PU/PMMA em função do teor de MMA, com razão de NCO/OH igual a 1,4, foi avaliado e os resultados mostraram que estes materiais possuem um ótimo potencial para a aplicação como adesivo. Estes apresentaram propriedades semelhantes à de outros adesivos comerciais, sendo a resistência adesiva das IPN excelente. Os testes foram realizados em substrato de aço-aço e aço-alumínio.

Estudos das propriedades mecânicas e térmicas das IPNs de PU-PMMA, indicam que a introdução de PU na matriz de PMMA melhora as propriedades térmicas do sistema. O aumento do teor de PU provoca uma diminuição na rigidez do material. A porcentagem de alongação na ruptura das semi-IPN é maior que quando comparado aos valores *das full-IPNs* [28-

31]. A tensão de deformação máxima neste sistema ocorre quando o teor de PU é aproximadamente 50%. Micrografias de transmitância de elétron indicaram que nesta composição a poliuretana existe em forma de domínios e que o poliácrlato constitui a fase continua. Neste caso, a região de transição vítrea foi larga, determinada por análise dinâmico mecânica [33].

1.1.4. Caracterização de IPNs

As IPNs, assim como os demais sistemas poliméricos, são tradicionalmente caracterizadas por técnicas de análise térmica, espectroscópica, microscópica. Dependendo do tipo de aplicação e da propriedade em estudo outras técnicas de caracterização são utilizadas para melhor avaliar o comportamento das IPN sintetizadas.

Análise Térmica

Técnicas de análise térmica como a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a análise termogravimétrica (TGA) e a análise dinâmico-mecânica (DMA), tem sido fundamentais na avaliação de IPNs. Diversas propriedades mecânicas como resistência a tensão, módulo, tensão de ruptura e dureza, além da temperatura de transição vítrea (T_g), bem como a estabilidade térmica do material tem sido avaliadas.

Espectroscopia

Análises espectroscópicas, tais como infravermelho, Raman, Ressonância magnética nuclear, permite a avaliação química de IPNs. A técnica de infravermelho tem sido utilizada para acompanhar a reação de obtenção de IPNs.

Microscopia

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite avaliar a morfologia do material observando-se a ocorrência de separação bem como a inversão de fases e tamanho dos domínios formados.

1.1.5. Aplicações de IPNs

A utilização das IPN tem sido bastante diversificada devido à possibilidade de se combinar dois ou mais polímeros com obtenção de propriedades específicas para uma determinada aplicação em áreas distintas [1,34-38].

Resinas trocadoras de íons

Uma aplicação importante das IPN é como resina ou membrana trocadora de íons, na qual os seus componentes são ionicamente carregados. Neste caso, as resinas trocadoras devem formar pelo menos uma rede reticulada e macroporosa [1]. A combinação de poli(estireno-co-divinilbenzeno) e o poliestireno (PS) formam uma membrana trocadora de íons, neste caso o poli(estireno-co-divinilbenzeno) produz uma fase separada do PS com porosidade de 0,4 a 0,6 μm . Antes da separação de fases, ocorre a formação da rede com densidade de reticulação maior que 3%. A estrutura do material produzido se assemelha a de um queijo suíço, onde a fase contínua possui poros de diâmetro igual a 2-4 μm . A polimerização da segunda rede ocorre nos poros da primeira rede.

As membranas utilizadas na piezodiálise devem possuir uma fase catiônica e uma aniônica e podem ser preparadas através da síntese de IPN seqüencial. Esta IPN consiste em um poliestireno reticulado como a rede I e o poli(4-vinilpiridina) reticulado como a rede II. A substituição ionomérica ocorre pela sulfonação dos anéis benzênicos do poliestireno [34,39].

Microfibras Condutoras

O principal problema na utilização de polímeros condutores é a sua processabilidade. A incorporação de plásticos ou borrachas a polímeros condutores consiste em um método de melhorar a processabilidade desta classe de polímeros. Os compósitos podem melhorar também as propriedades mecânicas dos polímeros condutores e podem ser obtidos através da blenda física ou da síntese de IPN [35,36].

A obtenção de uma microfibrã condutiva de alta qualidade é possível através da síntese de uma semi-IPN de polipirrol e poli (acrilato de metila -co-ácido acrílico) via a polimerização oxidativa. Neste caso, a IPN combina propriedades condutivas do polímero rígido e da matriz flexível [37].

Superfície articular em juntas artificiais

Para evitar o desgaste resultante do atrito das juntas artificiais, tem se procurado material que apresente similaridades físicas com a cartilagem articular natural, principalmente quanto à capacidade de deformar-se quando comprimido eliminando o fluido existente em seu interior da mesma forma que ocorre com a cartilagem natural. Os hidrogéis poliméricos possuem propriedades bastante satisfatórias para a utilização como superfície complacente.

O poli(metacrilato de 2-hidroximetila) (poliHEMA) é um hidrogel com aplicações biomédicas devido a biocompatibilidade, alta permeabilidade, hidrofiliçidade, insolubilidade devido às reticulações e a sua estabilidade quanto a sofrer hidrólise devido a presença de grupamentos ésteres. Entretanto estes materiais apresentam propriedades mecânicas inadequadas, como a baixa resistência mecânica. Para melhorar as propriedades mecânicas utiliza-se semi-IPN, com o poliHEMA e polímeros lineares reforçantes como o acetato buriato de celulose e o poli(metacrilato de etila) [38].

Eletrólitos poliméricos

Eletrólito polimérico é a denominação dada aos polímeros capazes de conduzir íons. Os eletrólitos poliméricos possuem uma série de aplicações diferenciadas, tais como elemento de dispositivos de armazenamento de energia (baterias, supercapacitores, células combustível), sensores e em sistemas de iontoforese para liberação de medicamentos (*drug delivery*). Uma revisão mais detalhada sobre eletrólito polimérico sólido, características e aplicações, se encontra no Capítulo 2 desta Tese.

Os tipos de polímeros empregados nas IPNs para eletrólito polimérico são escolhidos conforme a aplicação para a qual se destina. IPNs a base de polímeros acrílicos e poli(óxido de etileno) são comuns quando se deseja um

material para dispositivos de armazenamento de energia. Precursores funcionalizados de poliéteres foram utilizados para obtenção redes interpenetrantes de polímero com característica de condução iônica. Neste caso, os polímeros possuem na sua composição sais de lítio (LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3) e plastificantes [40]. Os filmes ou membranas possuem condutividade na faixa de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. As células baseadas em $\text{Li/V}_6\text{O}_{13}$ apresentaram uma ótima estabilidade aos ciclos de carga/descarga [41]. Basak *et al* [42] também utilizou IPNs a base de poli(óxido de etileno) para obtenção de propriedades condutoras. Membranas de poliuretana - poli(óxido de etileno), POE-PU, e poli(4-vinilpirrolidina), PVP, foram sintetizadas e dopadas com LiClO_4 . A estrutura interpenetrante melhora as propriedades mecânicas do material que apresenta uma condutividade a temperatura ambiente de $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$, sem o uso de plastificantes. A dependência da condutividade com a temperatura apresenta uma transição de comportamento que passa da equação de Arrhenius para equação de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) acima da temperatura de 328 K, na qual ocorre a transição de material semi-cristalino para amorfo [43]. Comportamento similar foi observado para POE-PU/poliacrilonitrila (PAN) dopada com LiCF_3SO_3 [44]. Redes interpenetrantes formadas a partir da síntese seqüencial de metoxioligo(oxietileno)metacrilato e poli(metacrilato de metila) reticulado apresentam alta condutividade à temperatura ambiente de $4,5 \times 10^{-4}$ a $1,4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ [45].

Hidrogéis eletrólitos foram sintetizados utilizando quitosana reticulada com polianilina (PAni) exibindo um comportamento eletro-sensível [46]. Comportamento similar é observado em IPNs compostas por poli(álcool vinílico) (PVA) e poli(ácido acrílico) (PAA) [47]. Quando a IPN em forma de gel é colocada entre um par de eletrodos, esta exhibe uma mudança de comportamento oposto ao campo elétrico aplicado.

1. 2. MATERIAIS E MÉTODOS

1.2.1. Obtenção de Semi-IPNs de poliuretana de óleo de mamona e poli(metacrilato de metila)

A síntese das *semi*-IPNs seqüenciais a base de poliuretana de óleo de mamona e poli(metacrilato de metila) (PMMA) foi realizada com a intenção de desenvolver e adequar técnicas de polimerização envolvidas na obtenção das IPNs. Foram reproduzidos alguns resultados da literatura [3,10] e testada a eficiência da utilização de um projeto de experimentos fatorial do tipo 2^3 para avaliar a significância dos parâmetros de síntese nas características das *semi*-IPNs de poliuretana - poli(metacrilato de metila). Os parâmetros de reação utilizados como variáveis independentes foram razão molar NCO/OH, tempo de reação da polimerização para obtenção da poliuretana e fração mássica de metacrilato de metila (MMA). As *semi*-IPNs foram curadas segundo dois tratamentos térmicos, um a alta temperatura e outro a temperatura ambiente.

Materiais

As reações foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio (N_2) e todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos, com exceção do iniciador peróxido de benzoíla (BPO) (Delaware – grau comercial) que foi seco em vácuo por uma hora e armazenado em atmosfera inerte. Utilizou-se óleo de mamona (Delaware, comercial), poli(etileno glicol) (synth - grau comercial), metacrilato de metila (MMA - grau comercial) e tolueno diisocianato (TDI - grau comercial) ambos doados pelas Tintas Renner DuPont. Os testes de inchamento foram realizados em n-hexano (synth – PA), carbonato de etileno (Aldrich – 99,9%) e carbonato de propileno (Aldrich – 99,9%).

Síntese das *semi*-IPNs PU/PMMA

O óleo de mamona comercial foi colocado em um balão de três bocas, e sobre o óleo foi adicionado tolueno diisocianato (TDI) na razão molar NCO/OH igual a 1,2 a 1,6, conforme o estudo. A reação foi realizada com agitação mecânica (360 rpm) em atmosfera de nitrogênio a 50° C, durante 30 a 120 minutos. Metacrilato de metila com 1% de peróxido de benzoíla (BPO)

em mol foi adicionado ao balão, através de um funil de adição, em atmosfera de nitrogênio a 70° C com agitação mecânica durante 1 hora. Após este período a solução foi vertida em moldes de vidro e submetida a dois tratamentos térmicos para cura. Parte do material foi curada por 24 horas a 70° C e por 4 horas a 120°C (TC1) e outra parte curada a temperatura ambiente por 28 horas (TC2). Rendimento: 78 ±8%.

Projeto fatorial de experimentos

O tratamento estatístico dos dados foi feito através do software Statistic 4.3, no modo experimental design. Este programa usa a tabela ANOVA unilateral para analisar os dados estatísticos. Para construir a tabela ANOVA são necessários calcular a soma quadrada (SS), os graus de liberdade (df) e a média quadrada (MS) para os efeitos principais (variáveis independentes), interações e resíduo. Através do teste F (média quadrada do efeito/média quadrada do resíduo) e da probabilidade (p) são calculados os efeitos de significância das variáveis independentes e das interações entre estas variáveis. [48,49]

O estudo das semi-IPNs foi realizado de acordo com o projeto de experimentos fatorial do tipo 2³ com 4 repetições do ponto central num total de 12 reações. As repetições do ponto central foram feitas para que se pudesse avaliar o erro experimental e determinar mais precisamente a influência das variáveis independentes no experimento. As variáveis independentes variaram de 1.2 a 1.6 para a razão molar NCO/OH; de 30 a 120 minutos para o tempo de reação da PU e 20 a 60% para o percentual em massa de poliácrlato, conforme mostra a Tabela 1.1. Foi avaliada a influência das variáveis independentes na morfologia do material, nos testes de inchamento, nas propriedades térmicas e mecânicas.

Tabela 1. 1. Variáveis independentes do projeto de experimentos

Variáveis Independentes	Nível baixo (-1)	Ponto central (0)	Nível alto (+1)
Razão molar NCO/OH (x)	1,2	1,4	1,6
Tempo de polimerização da PU (min) (y)	30	75	120
Fração mássica de MMA (%) (z)	20	40	60

1.2.2. Obtenção de *full*-IPNs de Poliuretana e PMMA reticulado

Para que as membranas de IPN possuam condutividade iônica é necessário que a estrutura química deste material seja adequada para a fixação do íon Li. Para que isto ocorresse utilizou-se o poli(etileno glicol) (PEG), que possui estrutura semelhante ao poli(óxido de etileno) (POE), para que reagisse juntamente com o óleo de mamona. Neste caso, a idéia é formar um copolímero totalmente amorfo e capaz de solvatar íons de lítio.

Nesta etapa foram produzidas membranas de IPN a base de poliuretana (poli(etileno glicol) e óleo de mamona) e poli (metacrilato de metila) reticulado, formando *full*-IPN seqüenciais. A formulação das redes de IPN foi modificada visando obter materiais com boas propriedades mecânicas, adesivas e condutoras.

Materiais

Os reagentes utilizados foram os mesmos citados no item 2.1.1 mais poli(etileno glicol) com massa molar 1500 e 6000 g/mol (Synth - PA) e o dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) (Aldrich – 99%) utilizado como agente de reticulação na síntese do PMMA.

Síntese dos copolímeros de poliuretana de óleo de mamona e poli(etileno glicol)(PEG) – CoPU

Óleo de mamona comercial foi adicionado em um balão de três bocas e sobre este o tolueno diisocianato (TDI) na razão molar NCO/OH igual a 1,2. A reação foi realizada com agitação mecânica (360 rpm) em atmosfera de nitrogênio a 70°C durante 15 minutos. Poli(etileno glicol) de massa molar 1500 ou 6000 g/mol foi adicionado sob agitação e a reação prosseguiu por mais 15 minutos. Após este período o produto da reação foi vertido em moldes de vidro e curado durante 24 horas a 70°C. Rendimento : $89 \pm 5\%$.

Síntese das *full*-IPNs CoPU/PMMAr

Após a preparação do copolímero de PU com PEG de massa molar 1500 ou 6000 foi adicionado ao balão metacrilato de metila contendo 1% de peróxido de benzoíla (BPO) e 0,5% dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA). A mistura reacional com agitação mecânica foi mantida a 70°C durante 1 hora em atmosfera de nitrogênio. Após este período o conteúdo do balão foi

vertido em moldes de vidro e curado durante 24 horas a 70°C. Rendimento: $77 \pm 6\%$.

Projeto fatorial de experimentos

A obtenção das *full*-IPNs também foi feita segundo um planejamento de experimentos fatorial do tipo 2^3 com repetições de cada ponto num total de 16 reações. As variáveis independentes avaliadas foram a massa molar do PEG, a fração mássica de PEG no copolímero de poliuretana (CoPU) e o percentual em massa de PMMA reticulado, o intervalo no qual estas variáveis foram avaliadas encontra-se na Tabela 1.2.

Tabela 1. 2. Intervalos e variáveis independentes do projeto de experimentos

Variáveis Independentes	Nível baixo (-1)	Nível alto (+1)
Massa molar do PEG (x)	1500	6000
Fração mássica de PEG (y)	20	50
Fração mássica de MMA (%) (z)	20	40

1.2.3. Caracterização das IPNs

Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

A caracterização dos polímeros e IPNs por FT-IR foi realizada num espectrômetro FT-IR Perkin Elmer spectrum 1000, sendo analisada na faixa espectral de $4000 - 400\text{cm}^{-1}$. Nesta frequência a radiação do infravermelho, quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular, sendo possível a identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura do material. As análises foram feitas em pastilhas de KBr de alíquotas retiradas do reator antes da cura do material.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para análises de DSC, foi empregado um calorímetro diferencial modelo DSC2910 da TA Instruments, com unidade de controle de temperatura TA 2100. As amostras consistiram de pedaços de filmes colocados em cápsulas de alumínio. As análises foram realizadas com fluxo de nitrogênio no forno de $50 \pm 5 \text{ cm}^3/\text{min}$. A calibração do aparelho foi feita com índio.

O procedimento utilizado na análise foi o seguinte: i) aquecimento prévio a 40 °C para equilibrar o sistema; ii) aquecimento a 10 °C/min de 40 a 100 °C, mantendo-se nesta temperatura por três minutos para a eliminação da história térmica; iii) resfriamento a 10 °C/min até - 150 °C; e iv) Reaquecimento a 10 °C/ min até 100 °C.

Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica permite acompanhar as variações de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. Estas variações ocorrem devido a transformações químicas ou físicas, com perda de material por volatilização, decomposição ou vaporização. As análises de TGA foram feitas em aparelho da TA instruments modelo 2050, em atmosfera de N₂. As análises foram realizadas no intervalo de temperatura de 30°C a 1000°C com taxa de aquecimento de 20°C/min. A calibração de massa do aparelho foi feita com oxalato de cálcio e a de temperatura com alumínio.

Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

O aparelho de análise mecânica dinâmica da TA instrument modelo 2980 foi utilizado neste trabalho para duas análises específicas, ambas realizadas com *clamp* de deformação por tensão. A análise foi realizada com rampa de aquecimento de 2° C/min de -150 até 200° C e frequência de 1 Hz. A partir destas análises foram determinados os módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') das semi-IPNs bem como a temperatura de transição vítrea das mesmas através da curva de tan δ . Outra análise realizada no DMA foi a determinação do módulo de elasticidade no modo de tração (*controlled force*), na qual o filme foi tracionado a temperatura constante de 30°C com taxa de 2N/min até 18N. Os valores do módulo a secante 2% foram calculados conforme norma ASTM D882-91.

Teste de Inchamento

Os testes de inchamento foram realizados a 30°C conforme a norma ASTM-D471-98. O objetivo do teste de inchamento na primeira etapa do trabalho foi de determinação do grau de inchamento das semi-IPN. Como as semi-IPN são formadas por um polímero linear, no caso poli(metacrilato de metila), foi utilizado um solvente com coeficiente de solubilidade diferente

deste último para evitar extração do mesmo da IPN durante o teste. Desta forma as medidas de inchamento de corpos de prova de 5,0 x 1,5 x 0,15 cm, em triplicata, foram realizadas em n-hexano após 2, 4, 8 e 24 horas de imersão destes no solvente. Na segunda etapa o teste de inchamento das *full*-IPNs foi realizado em uma mistura 50:50 em peso de carbonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC) por 90 minutos, uma vez que esta mistura foi utilizada para dissolver o LiClO_4 na preparação do eletrólito polimérico.

1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.3.1. Semi-IPNs de poliuretana de óleo de mamona (PU) e poli(metacrilato de metila) (PMMA)

A síntese das semi-IPN de PU/PMMA consiste de duas reações seqüenciais. Primeiramente, ocorre policondensação da rede de poliuretana, neste caso, os grupamentos hidroxilas do óleo de mamona reagem com os grupos NCO do diisocianato (TDI). A rede de poliuretana incha na presença do monômero de MMA e a polimerização do poli (metacrilato de metila) ocorre via radical livre a 70°C, utilizando o peróxido de benzoíla como iniciador. A representação esquemática da obtenção da semi-IPN é mostrada na Figura 1.5.

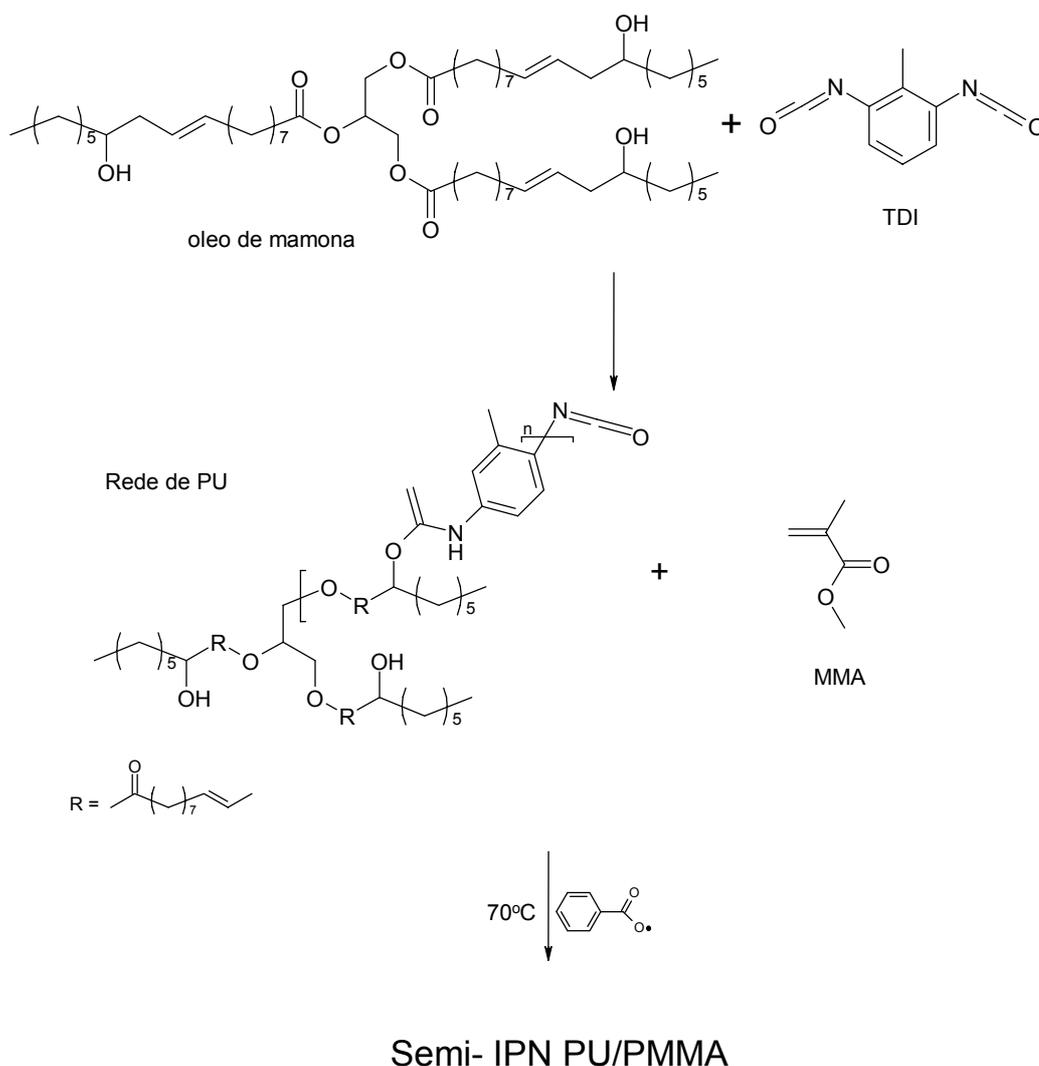


Figura 1. 5. Esquema das reações de formação da semi-IPN de PU/PMMA

A síntese da poliuretana a partir de óleo de mamona e tolueno diisocianato (TDI) foi o primeiro foco de estudo desta tese. Foi avaliado o tempo de reação entre o óleo de mamona e o TDI sem a utilização de catalisadores a 50°C, e a reação foi acompanhada por FT-IR. Através desta análise se verificou que após 30 minutos a reação entre os grupamentos-OH do óleo vegetal e o grupamento $-N=C=O$ do TDI foi praticamente completa. Percebe-se o desaparecimento da banda da deformação axial larga referente à deformação do grupamento-OH em torno de 3418 cm^{-1} , e o aparecimento das bandas da deformação axial estreita do grupamento-NH em 3344 cm^{-1} , da deformação angular simétrica no plano do grupamento-NH em 1537 cm^{-1} e da deformação axial do grupamento C-N em 1220 cm^{-1} , todas estas bandas típicas da poliuretana. Ocorreu também o estreitamento da banda referente ao grupamento $-N=C=O$ (2270 cm^{-1}) uma vez que o isocianato foi sendo consumido ao longo da reação. As modificações na estrutura da PU com o tempo de reação podem ser comparativamente avaliadas através dos espectros do óleo de mamona e da mistura reacional no tempo zero, 30 e 60 minutos, mostrados na Figura 1.6.

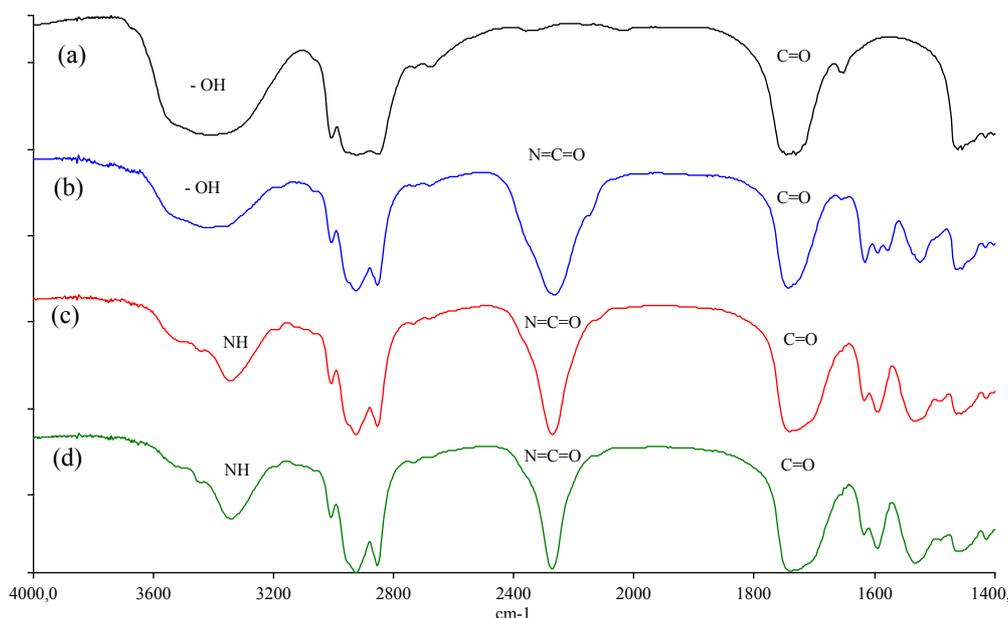


Figura 1. 6. Espectro FT-IR do (a) óleo de mamona, (b) óleo de mamona / TDI (NCO/OH = 1,6) no tempo zero, (c) após 30 minutos e (d) após 120 minutos.

Outra evidência da formação da poliuretana foi devido às modificações ocorridas nas bandas de absorção da deformação axial das ligações C=C do

anel aromático do TDI ($1620\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$ e $1470\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$) e o alargamento da banda de carbonila em 1737 cm^{-1} . Este alargamento deve-se ao fato da carbonila da uretana absorver em uma região de menor comprimento de onda que a carbonila do grupamento éster existente no óleo de mamona. As demais absorções do espectro são referentes à estrutura química do óleo de mamona ou do isocianato livre.

A espectroscopia Raman também foi utilizada para avaliar a modificação da estrutura da poliuretana após a cura. Após essa se observou o desaparecimento da banda em 2270 cm^{-1} referente à absorção do grupamento --N=C=O do isocianato livre, também visto no espectro de FT-IR antes da cura. As bandas referentes à ligação N–H aparecem no espectro Raman com intensidade baixa e média. A deformação axial do grupamento C–N referente à uretana aparece em 1550 cm^{-1} . Pela espectroscopia Raman foi possível identificar as bandas referentes à deformação axial do grupamento C=C do anel aromático ($1620\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$ e $1470\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$) e as bandas referentes à deformação axial simétrica e assimétrica da ligação C–H alifática ($2917\text{--}2845\text{ cm}^{-1}$). A Figura 1.7 mostra o espectro de Raman da poliuretana após a cura.

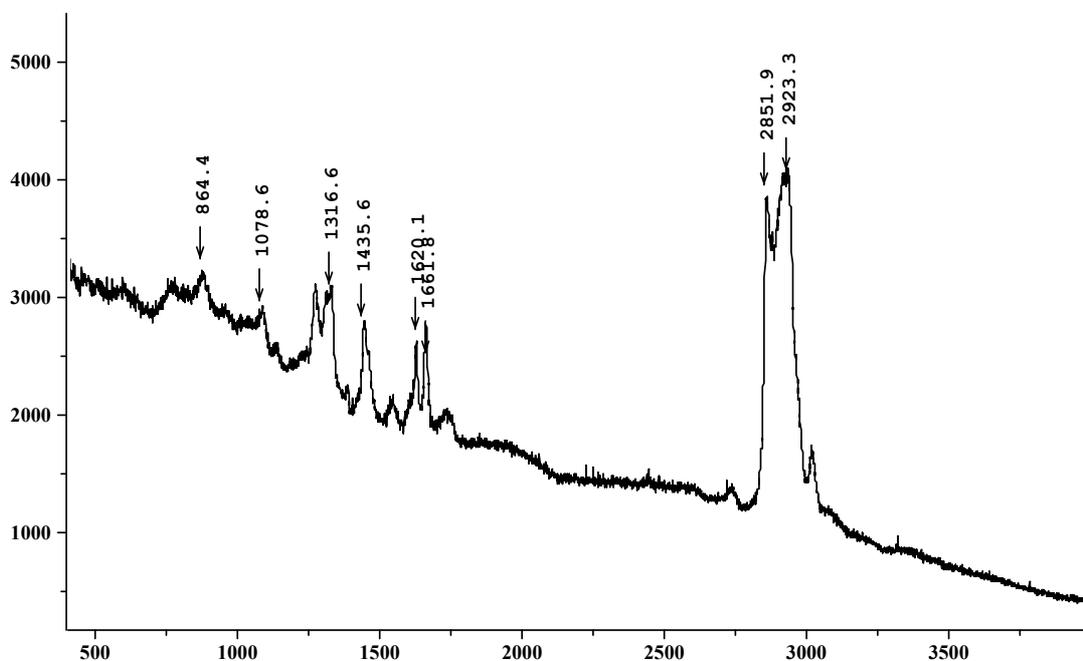


Figura 1. 7. Espectro de Raman da poliuretana de óleo de mamona após a cura

Para se avaliar a influência das variáveis de reação ou variáveis independentes na temperatura de transição vítrea (T_g), no grau de inchamento e no módulo elástico da semi-IPN foi utilizado um planejamento experimental do tipo fatorial. A Tabela 1.3 mostra o intervalo de variação das variáveis dependentes, T_g , inchamento e módulo, em função das variáveis independentes, razão molar NCO/OH, tempo de reação e percentual de metacrilato de metila na poliuretana, nas duas temperaturas de cura destas.

Através da análise do tratamento estatístico dos valores de T_g , grau de inchamento e módulo foi possível avaliar a influência das variáveis de reação nas duas temperaturas de cura. A Tabela 1.4 mostra o valor do fator de probabilidade (p) calculado para cada variável independente. Sempre que o valor de p for menor que 0,05 significa que esta variável possui uma influência significativa na variável dependente em questão.

Tabela 1.3. Variação da T_g , porcentagem de inchamento e módulo elástico das semi-IPNs nas duas temperaturas de cura.

Reação	Variáveis Independentes			Variáveis Dependentes					
	NCO/OH (r. m.)	tempo (min)	MMA (%)	T_g (°C) ^{a)}		Inchamento (%)		Módulo (MPa) ^{b)}	
				TC1 ^{c)}	TC2 ^{d)}	TC1 ^{c)}	TC2 ^{d)}	TC1 ^{c)}	TC2 ^{d)}
IPN 1	1,2	30	20	-25,0	-23,8	22,6	23,1	1,48	0,94
IPN 2	1,2	30	60	-21,7	-24,6	17,4	17,0	6,49	1,41
IPN 3	1,2	120	20	-20,6	-26,8	22,2	21,3	1,62	1,32
IPN 4	1,2	120	60	-17,7	-20,4	13,3	18,1	8,37	3,52
IPN 5	1,6	30	20	-9,2	-8,5	19,8	19,1	3,68	3,16
IPN 6	1,6	30	60	-7,7	-9,0	15,5	17,4	7,12	5,74
IPN 7	1,6	120	20	-6,8	-6,5	20,2	15,6	3,62	3,12
IPN 8	1,6	120	60	-6,9	-8,3	15,1	15,5	7,19	3,63
IPN 9	1,4	75	40	-9,7	-13,5	14,5	18,3	2,51	2,24
IPN 10	1,4	75	40	-9,8	-13,4	16,4	18,9	2,83	2,79
IPN 11	1,4	75	40	-12,7	-18,5	18,3	18,8	3,89	2,06
IPN 12	1,4	75	40	-10,6	-9,2	18,8	18,5	3,06	2,85

a) T_g obtida por DSC

b) Módulo secante a 2% calculados conforme a norma ASTM D882-91, obtidos por DMA.

c) Tratamento de cura 1 realizado em estufa por 24 horas a 70° C mais 4 horas a 120° C.

d) Tratamento de cura na temperatura ambiente por 24 horas.

Tabela 1.4. Valor do fator de probabilidade (p) as variáveis independentes

Variáveis Independentes	Fator de probabilidade (p)					
	T_g		% Inchamento		Módulo Elástico	
	TC1	TC2	TC1	TC2	TC1	TC2
NCO/OH (x)	0,00010	0,00360	0,38413	0,00026	0,19815	0,01655
Tempo PU (y)	0,02943	0,71377	0,42005	0,00327	0,60690	0,88100
% MMA (z)	0,09112	0,76748	0,00943	0,00037	0,00941	0,05394
x·y	0,21897	0,89519	0,42055	0,00937	0,34867	0,09509
x·z	0,23436	0,48665	0,40199	0,00166	0,13587	0,85341
y·z	0,60523	0,60275	0,42055	0,01075	0,149855	0,88100

Temperatura de transição vítrea (T_g)

Em relação à T_g das IPNs após a cura em estufa (TC1), os fatores significativos foram a razão molar NCO/OH e o tempo de obtenção da poliuretana. Sendo que quanto maior a razão NCO/OH maior foi a T_g do material. Um aumento na quantidade de isocianato aumenta o grau de reticulação do material, e conseqüentemente as semi-IPNs sintetizadas com maior razão molar NCO/OH tem valores de T_g maiores. O tempo de reação para a formação da poliuretana tem a mesma influência que a razão molar NCO/OH, ou seja, quanto maior o tempo de reação maior a probabilidade de reticulação do material e maior a T_g . Neste caso, a influência da variação da razão molar NCO/OH é muito maior que a influência do tempo de reação, conforme pode ser verificado através da Equação 1.2.

A Equação 1.2 descreve a variação da curva de superfície da T_g com a razão molar NCO/OH (x), tempo de obtenção da PU (y) e fração mássica de MMA (z), onde os valores de x , y e z variam de -1 a 1 , segundo os valores especificados na faixa de estudo de cada variável independente mostrados na Tabela 1.3.

$$T_g (\text{°C}) = -13,20 + 6,81x + 1,44y + 0,96z - 0,63xy - 0,61xz - 0,24yz \quad 1.2$$

Onde, x é a razão molar NCO/OH, y é o tempo de reação da PU e z é a porcentagem de MMA.

Simplificando a Equação 1.2 e utilizando somente os termos significativos obtém-se a Equação 1.3.

$$T_g (\text{°C}) = -13,99 + 6,81x + 1,44y \pm 2^\circ\text{C} \quad 1.3$$

Em relação à T_g do material, cuja cura foi realizada a temperatura ambiente, a única variável independente significativa foi a razão molar NCO/OH. A Equação 1.4 descreve a variação da T_g com a razão molar NCO/OH.

$$T_g (\text{°C}) = -15,21 + 7,91x \pm 2^\circ\text{C} \quad 1.4$$

A mesma análise e procedimento realizado para a Equação 1.2 foi feito para todas as demais equações das variáveis dependentes.

Grau de inchamento das semi-IPNs

O único fator relevante no grau inchamento das IPNs após cura conforme o tratamento de cura 1 foi a porcentagem de metacrilato de metila (MMA). Tal comportamento é descrito matematicamente pela Equação 1.5. A interpretação dos dados obtidos mostra que quanto maior o teor de PMMA na composição da IPN menor é o grau de inchamento do polímero. Isto significa que as IPNs com um maior teor de polimetacrilato incham menos que as demais, o que pode ser explicado devido ao fato de quanto maior a quantidade de cadeias poliméricas de metacrilato na matriz de poliuretana menor é o volume que pode ser ocupado pelo solvente.

$$\text{Inchamento (\%)} = 17,84 - 2,94z \quad 1.5$$

O comportamento frente ao inchamento dos materiais curados a temperatura ambiente foi um pouco diferente do avaliado anteriormente, uma vez que todas as variáveis independentes mostraram-se significativas na variação do grau de inchamento. A Equação 1.6 descreve este comportamento, e a análise da mesma mostra que quanto a maior a razão molar NCO/OH e tempo de reação de obtenção de poliuretana, menor será o grau de inchamento do material. Considerando que o aumento do tempo de reação e da razão molar NCO/OH aumenta também o grau de reticulação do material, é esperado que o grau de inchamento destes materiais seja menor, pois quanto maior o grau de reticulação maior é a dificuldade das cadeias se afastarem uma das outras e cederem espaço para entrada de solvente. Quanto à influência da quantidade de PMMA na composição da IPN, o comportamento observado é idêntico ao dos materiais curados segundo o tratamento de cura 1.

$$\text{Inchamento (\%)} = 18,47 - 1,50x - 0,78y - 1,37z - 0,58xy + 0,93xz + 0,56yz \quad 1.6$$

Avaliação mecânica das semi-IPNs - tensão x deformação por DMA

De um modo geral as IPNs curadas a temperatura ambiente apresentaram valores de módulo elástico menores que quando curadas em estufa a 70 °C, principalmente as IPNs com maior teor de MMA. Na determinação do módulo pela secante em 2% em testes de tensão-deformação, observou-se a influência da quantidade de PMMA nas IPNs nas duas temperaturas de cura, e a influência da razão molar NCO/OH nas IPNs curadas somente a temperatura ambiente (TC2), conforme mostram as Equações 1.7 e 1.8, respectivamente.

$$\text{Módulo}_{(TC1)} \text{ (MPa)} = 4,13 + 1,87z \quad 1.7$$

$$\text{Módulo}_{(TC2)} \text{ (MPa)} = 2,73 + 1,06x + 0,72z \quad 1.8$$

As IPNs com maior módulo foram aquelas com uma maior quantidade de PMMA, conforme pode ser observado na Figura 1.8. Este comportamento era esperado visto que o aumento do teor de polímero acrílico deve aumentar a rigidez e a resistência à tração uma vez que o PMMA puro, por ser um polímero vítreo, apresenta estas características. Através da Figura 1.7 é possível verificar também a influência do grau de reticulação nas IPNs com baixo teor de PMMA. Neste caso, as IPNs sintetizadas com maior razão molar NCO/OH apresentaram maior módulo elástico e maior resistência à tração por serem mais reticuladas e conseqüentemente mais rígidas.

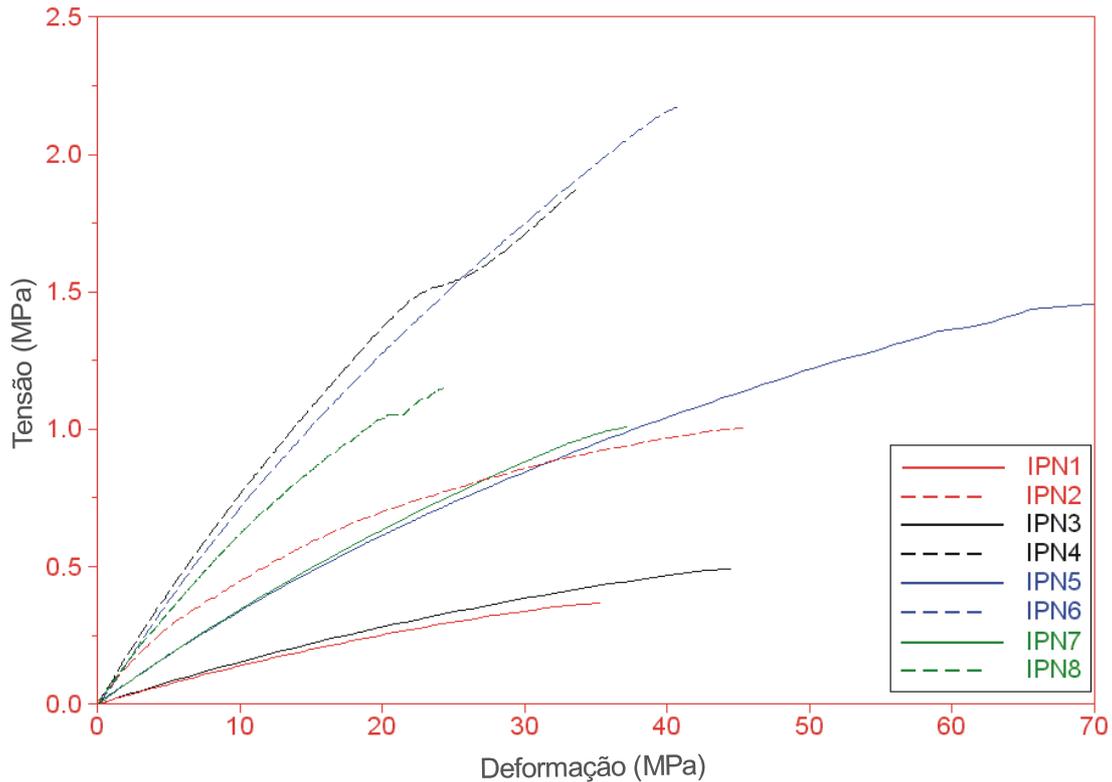


Figura 1. 8. Teste de tensão x deformação das IPNs curadas em estufa.

Para realizar os ensaios de avaliação do módulo das semi-IPNs por DMA foram escolhidas as amostras preparadas em condições de pontos extremos, ou seja, as IPN 1, IPN 8 e IPN 11. Analisando o gráfico do módulo de armazenamento em função da temperatura na Figura 1.9 observa-se que o material mais reticulado e com maior teor de PMMA (IPN 8) apresenta um módulo maior quando está no estado vítreo. A temperatura de transição vítrea em uma temperatura mais elevada que a IPN 1 que possui menor grau de reticulação e um menor teor de polimetacrilato, o que deixa o material menos rígido. O ponto central representado pela IPN 12, com quantidade intermediária mostra um comportamento intermediário entre os dois extremos do projeto de experimentos, este mesmo comportamento foi observado quando foi avaliada a Tg dos materiais por DSC.

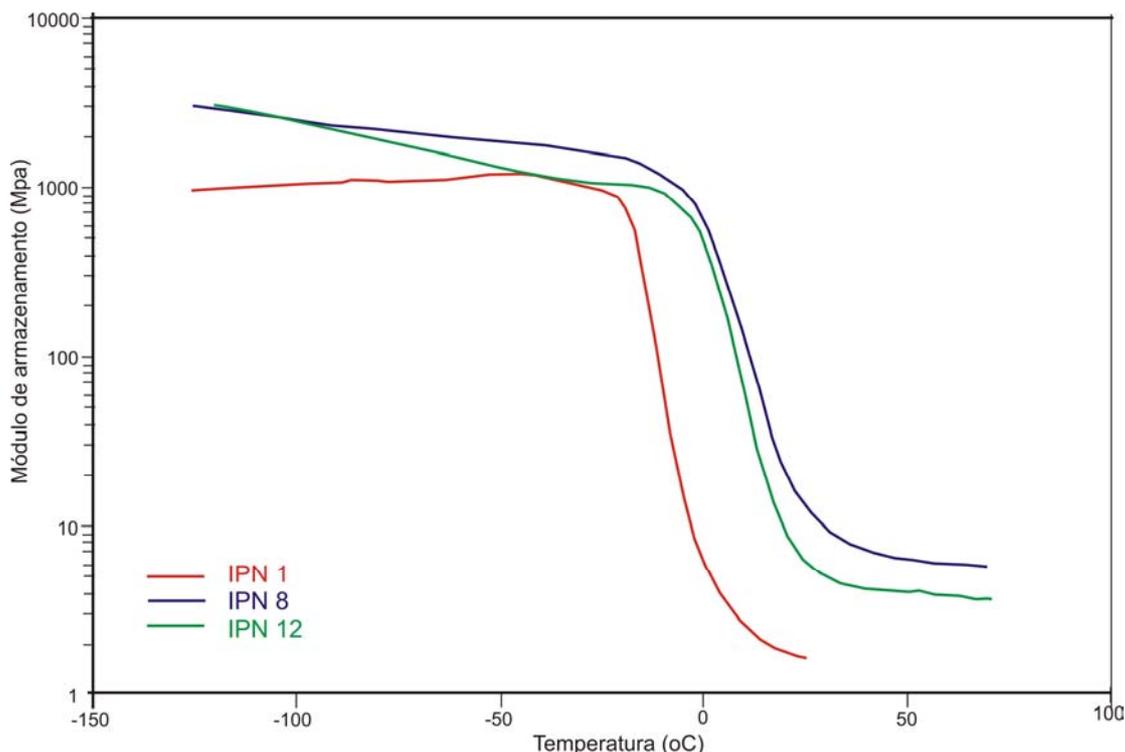


Figura 1. 9. Variação do módulo de armazenamento das IPN1, IPN8 e IPN 12 com a temperatura.

1.3.2. Desenvolvimento de eletrólitos poliméricos de IPN a partir de poliuretanas (IPNE)

Nos copolímeros sintetizados de poliuretana com óleo de mamona e poli(etileno glicol), este último introduz na cadeia grupamentos éter que podem facilitar a fixação do íon lítio. Variou-se a massa molar do poli(etileno glicol) para avaliar a importância do tamanho dos segmentos com função éter na fixação dos íons de lítio para utilização da IPN como eletrólito polimérico. A Figura 1.10. mostra a representação esquemática da síntese da IPN CoPU/PMMA, onde a poliuretana consiste de um copolímero de óleo de mamona e PEG e o PMMA é reticulado com dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA).

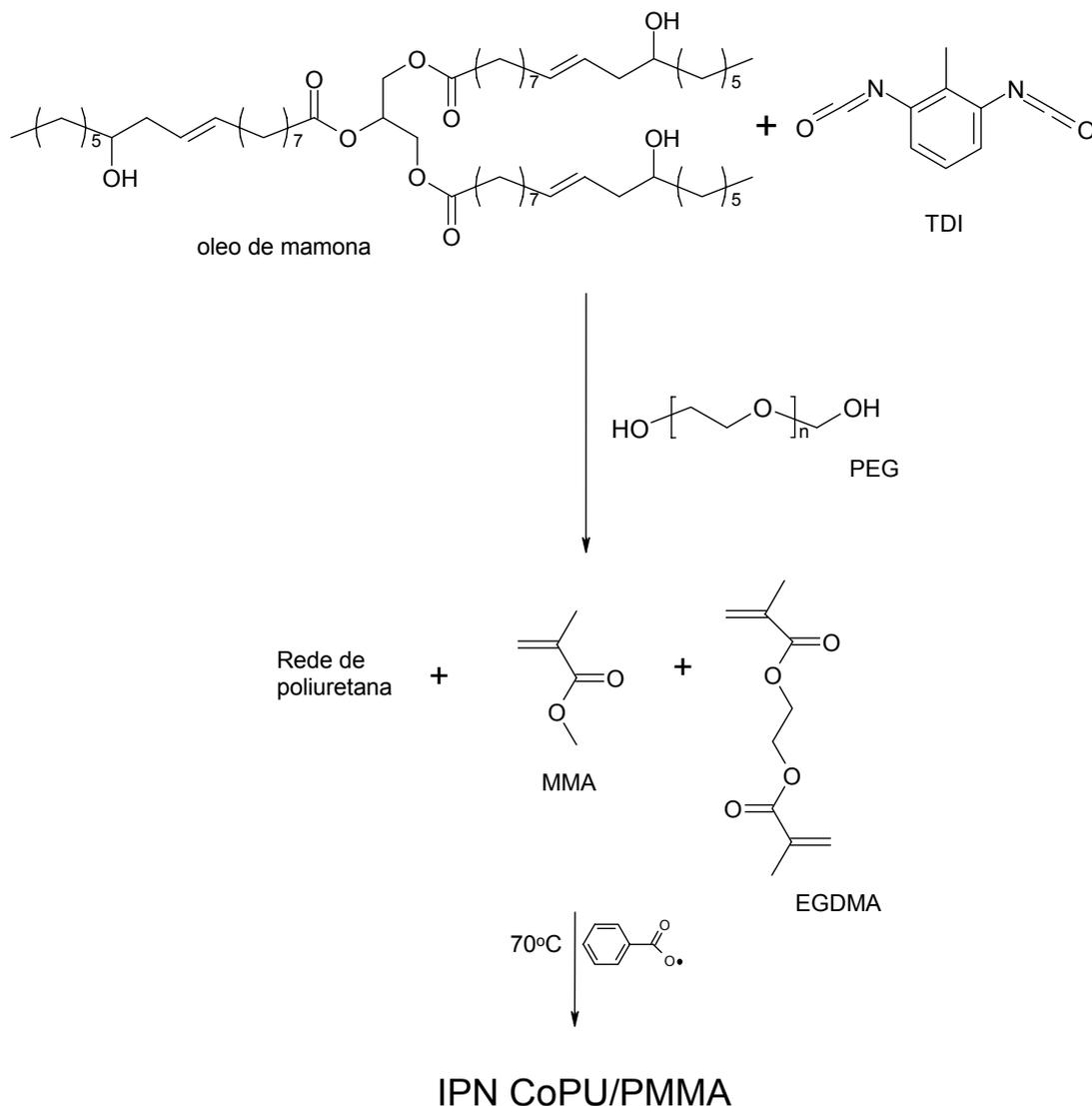


Figura 1. 10. Esquema simplificado das reações de obtenção da IPN de CoPU/PMMA

O controle da síntese do copolímero de poliuretana (CoPU) só foi possível realizando a reação em duas etapas, pois os grupamentos hidroxilas do PEG são mais reativos que os mesmos grupamentos do óleo de mamona. A obtenção de um produto homogêneo foi possível através da formação *in situ* do pré-polímero de poliuretana de óleo de mamona e TDI e a posterior adição do PEG.

Pela análise de infravermelho das IPNs foi possível acompanhar a composição do material e identificar o tipo de composto formado em cada etapa da síntese, através da análise de alíquotas de material retirada do meio reacional durante a reação. A Figura 1.11 mostra o espectro do poli(etileno glicol) com massa molar de 6000 g/mol (PEG6000), do copolímero (CoPU)

sintetizado com 20% de PEG6000 e da *full*-IPN6000 sintetizada com 40% de PMMA reticulado. Além das modificações mencionadas anteriormente no espectro da formação da poliuretana com o aparecimento das bandas de deformação axial do -NH em 3344 cm^{-1} , deformação angular simétrica em 1537 cm^{-1} e da deformação axial do grupamento C-N em 1220 cm^{-1} nos espectros das CoPU e *full*-IPN6000 (Figura 1.10 (b) e (c)) é possível perceber a modificação das bandas do grupamento OH. O espectro da PEG apresenta as bandas de deformação do grupamento OH em torno de 3418 cm^{-1} e de deformação angular em 1330 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , diminuem de intensidade na reação depois da reação do CoPU e praticamente não são perceptíveis no espectro da *full*-IPN. As bandas referentes ao PMMA reticulado são sobrepostas pelas bandas do óleo de mamona que apresentam os mesmos grupamentos ésteres, principalmente a banda da carbonila em aproximadamente 1700 cm^{-1} . Entretanto, fica evidente o aparecimento de bandas referentes a deformação angular das metilas devido a presença do PMMA na IPN em 1450 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} .

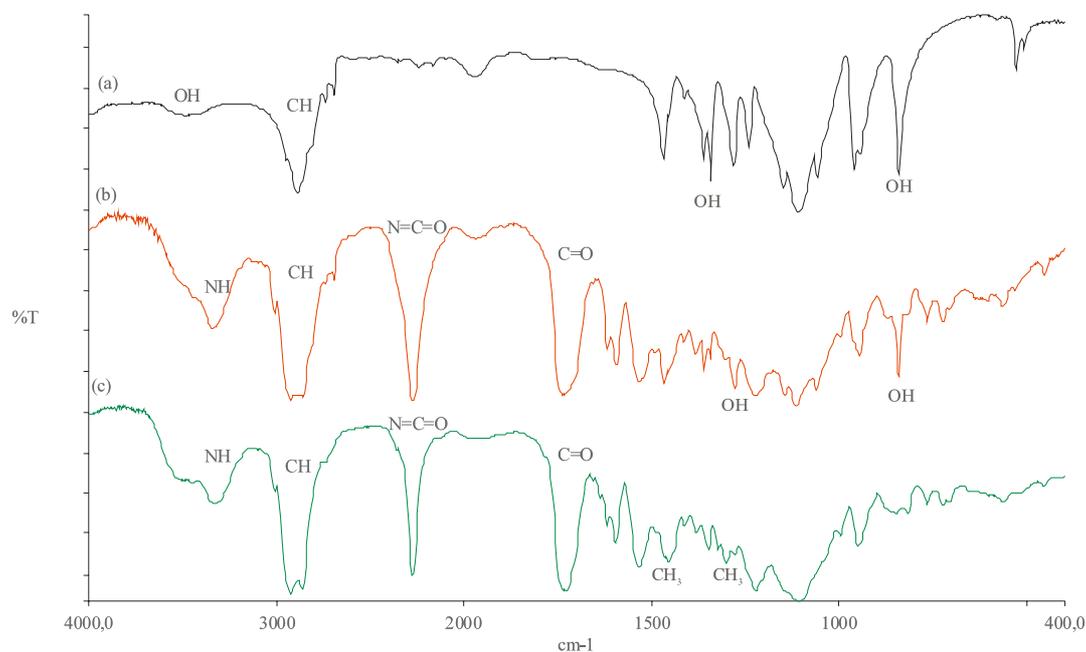


Figura 1. 11. Espectro FT-IR do (a) PEG 6000, (b) CoPU, (c) *full*-IPN6000.

As transições térmicas das *full*-IPNs foram avaliadas através da técnica de DSC, determinando as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de

fusão (T_m). Um material ideal a princípio, para ser utilizado como eletrólito polimérico deve ser totalmente amorfo e possuir um valor de T_g baixo. Na síntese da poliuretana foram utilizados o poli(etileno glicol) de massa molar 1500 g.mol^{-1} e 6000 g.mol^{-1} , ambos os polímeros são sólido e semicristalino, com temperatura de fusão igual a $46,7^\circ\text{C}$ e $55,0^\circ\text{C}$, respectivamente. A polimerização foi realizada a temperatura de 70°C , acima da temperatura de fusão de ambos os polímeros, de maneira que após a copolimerização com o óleo de mamona o PEG não voltasse a se recristalizar formando um polímero amorfo. Tal comportamento foi observado para seis das oito composições preparadas, com exceção das *full*-IPNs com alto teor de PEG de massa molar 6000 g.mol^{-1} .

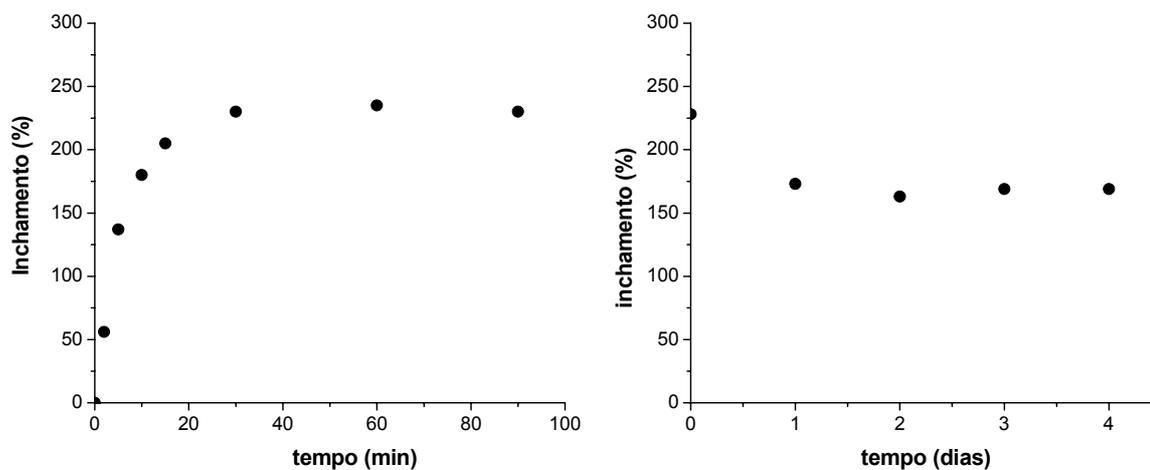
Dentre os fatores estudados nesta etapa, percentual de poli(etileno glicol) (PEG), massa molar do PEG e percentual de MMA, a quantidade de PEG foi a que teve efeito mais significativo nas propriedades térmicas do material resultante. Sendo assim, aumentando o percentual de PEG na composição do copolímero de poliuretana o valor da temperatura de transição vítrea diminuiu. Correlacionando este fato com a estrutura molecular do polímero, pode se afirmar que aumentando o percentual de PEG diminui-se a densidade de reticulação, uma vez que se enriquece a mistura com monômero bifuncional em relação à quantidade de monômero trifuncional (óleo de mamona). O material com menor número de reticulações é mais flexível e apresenta, portanto uma transição vítrea em temperatura inferior, conforme já discutido anteriormente neste capítulo.

O efeito da massa molar do PEG na rede de poliuretana também possui um efeito na T_g do material final. Quanto maior as cadeias do PEG maior os segmentos entre os pontos de reticulação do material. O PEG atua como um espaçador na rede de poliuretana de óleo de mamona. Desta forma, quanto maior a massa molar do PEG maior o espaço entre os pontos de reticulação tornando a rede mais flexível e conseqüentemente apresentando menor valor de T_g . Assim a adição das cadeias de PEG no pré-polímero aumenta a flexibilidade da rede de poliuretana, pelo aumento do volume livre da IPN. A Tabela 1.5 apresenta os valores de T_g e inchamento das IPNEs.

Tabela 1. 5. Variação da T_g e da porcentagem de inchamento das IPNEs CoPU/PMMA.

IPN	PEG (g/mol)	PEG (%)	PMMA (%)	T _g (°C)	T _m (°C)	Inchamento (%)
1	1500	20	30	-23.8 ± 1	-	35 ± 3
2	1500	20	50	-25.5 ± 1	-	40 ± 3
3	1500	50	30	-35.9 ± 1	-	180 ± 8
4	1500	50	50	-40.1 ± 1	-	170 ± 8
5	6000	20	30	-9.6 ± 1	-	2 ± 1
6	6000	20	50	-27.6 ± 1	-	32 ± 3
7	6000	50	30	-54.5 ± 1	44.8 ± 1	210 ± 10
8	6000	50	50	-50.1 ± 1	43.5 ± 1	255 ± 10

Desta forma, os valores de inchamento da IPNE com maior teor de PEG devem ser maiores que aqueles das IPNEs com 20% de PEG, como confirmado pelos testes de inchamento em EC/PC, conforme pode ser visto pelos valores de inchamento na Tabela 1.5. Foi observado que a quantidade de PEG é o fator mais significativo na variação da porcentagem de inchamento dos filmes de IPNE. Quando a quantidade de PEG varia de 20% a 50% a porcentagem de inchamento aumenta mais de quatro vezes nos filmes de IPN com PEG1500 e mais de oito vezes para IPN com PEG 6000. A influência da massa molar do PEG é mais pronunciada nas IPNEs com 50% de PEG, onde o inchamento é superior a 200%, quando o filme é preparado com PEG6000. Os testes de inchamento foram realizados na mistura dos plastificantes, carbonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC). O perfil geral de inchamento pode se visto na Figura 1.12.



(a)

(b)

Figura 1. 12. Perfil do inchamento em EC/PC da IPN 3. (a) inchamento; (b) desinchamento.

1.4. CONCLUSÕES

A utilização de projetos de experimentos fatoriais do tipo 2^3 permitiu análise detalhada da influência das variáveis de síntese nas propriedades do produto final. Através da avaliação das equações de superfície do projeto das semi-IPNs verificou-se que a T_g depende fortemente da razão molar NCO/OH da poliuretana, variando entre -28°C a -6°C . O aumento no teor de NCO/OH acarretou um aumento na rigidez do material e uma diminuição no teor de inchamento, indicando que a razão molar NCO/OH está relacionada ao grau de reticulação da rede de poliuretana. Neste intervalo, quanto maior a razão molar NCO/OH maior o grau de reticulação da rede de poliuretana e, conseqüentemente, menor a T_g da IPN.

Através da técnica de FT-IR foi possível acompanhar gradualmente as modificações na estrutura química da poliuretana e IPNs durante o avanço da reação, possibilitando determinar tempo de polimerização adequado. A reação do isocianato com o óleo de mamona e o tolueno diisocianato (TDI) a 50°C ocorre rapidamente sem a necessidade da utilização de catalisadores, observa-se que transcorridos 30 minutos os picos referentes ao grupamento OH desaparecem do espectro de FT-IR. Com relação ao tempo da reação e obtenção da poliuretana, de 30 a 120 minutos, foi verificado experimentalmente que o aumento no tempo de reação não acarretou modificações nas propriedades do produto final, confirmando a análise de infravermelho.

O efeito da quantidade de PMMA nas semi-IPNs foi observado principalmente nas propriedades mecânicas do material. O aumento na quantidade de PMMA provocou um aumento no módulo elástico do polímero. O PMMA é um material rígido por si, e sua adição na matriz de poliuretana reforça a estabilidade mecânica da IPN.

Os estudos preliminares com semi-IPNs possibilitou a definição de alguns parâmetros de síntese tais como tempo de reação, de 30 minutos para a obtenção do CoPU e de 60 minutos para a formação do PMMA, razão molar NCO/OH igual a 1,2 e temperatura de cura de 70°C .

A introdução do PEG na cadeia de poliuretana aumentou a flexibilidade da cadeia e conseqüentemente os valores de Tg das *full*-IPN foram inferiores aos das semi-IPN. Deste modo, quanto maior a quantidade de PEG menor o valor de Tg do material. A massa molecular do PEG também exerceu um efeito na Tg do material. Se compararmos os valores de Tg das IPN3 e IPN4 com os valores da IPN7 e IPN8 observa-se um pequeno decréscimo na Tg do material. O PEG atua como um espaçador de rede e quanto maior a cadeia polimérica deste espaçador maior o volume livre entre os pontos de reticulação e mais flexível a rede poliuretana. Os valores de inchamento vêm a confirmar esta observação, pois o aumento do percentual de PEG na cadeia e o aumento da sua massa molar fazem com que as IPNs absorvam maior quantidade de solvente, fato este demonstrado experimentalmente.

Para aplicação como eletrólito polimérico, o material deve ser flexível, absorver uma boa quantidade de solvente, possuir boas propriedades adesivas e preferencialmente ser amorfo. Avaliando a caracterização inicial das *full*-IPNs, verificou-se que as IPN3 e IPN4 são as melhores composições dentre todas as estudadas para a aplicação nesta área.

1.5. REFERÊNCIAS

1. B. Mark, Overberg, Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, (1987).
2. L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, Plenum Press, New York, (1981).
3. L. C. Zhang e H. L. Ding, Study on the properties, morphology, and applications of castor oil polyurethane poly(methyl methacrylate) IPNs, *Journal of Applied Polymer Science*, 64 (1997) p. 1393-1401.
4. N. Devia, J. A. Manson, L. H. Sperling e A. Conde, Simultaneous interpenetrating networks based in castor oil elastomers and polystyrene. 2. Synthesis and systems characteristics., *Macromolecules*, 12 (1979) p. 360 - 369.
5. S. Qureshi, J. A. Manson e L. H. Sperling, New Interpenetrating Polymer Networks Based on Industrial-Type Natural Oils, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 180 (1980) p. 2-ORPL.
6. L. H. Sperling e J. A. Manson, Interpenetrating Polymer Networks from Triglyceride Oils Containing Special Functional-Groups, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 59 (1982) p. A311-A311.
7. L. H. Sperling e J. A. Manson, Interpenetrating Polymer Networks from Triglyceride Oils Containing Special Functional-Groups - a Brief Review, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 60 (1983) p. 1887-1892.
8. L. H. Sperling e C. E. Carraher, Interpenetrating Polymer Networks Based on Functional Triglyceride Oils and Other Not yet Commercial Renewable Resources, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 199 (1990) p. 45-PMSE.
9. H. Q. Xie e J. S. Guo, Adhesives made from interpenetrating polymer networks for bonding rusted iron without pretreatment, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 17 (1997) p. 223-227.
10. H. Q. Xie, J. S. Guo e G. G. Wang, Properties of 2 Kinds of Room-Temperature Cured Interpenetrating Polymer Networks Based on Castor-Oil Polyurethane, *European Polymer Journal*, 29 (1993) p. 1547-1551.
11. L. W. Barrett e L. H. Sperling, Semiinterpenetrating Polymer Networks Composed of Poly(Ethylene-Terephthalate) and Castor-Oil - Synthesis, Structure, and Properties, *Polymer Engineering and Science*, 33 (1993) p. 913-922.
12. L. W. Barrett, O. L. Shaffer e L. H. Sperling, Semiinterpenetrating Polymer Networks Composed of Poly(Ethylene-Terephthalate) and Vernonia Oil, *Journal of Applied Polymer Science*, 48 (1993) p. 953-968.
13. L. W. Barrett, L. H. Sperling, J. Gilmer e S. G. Mylonakis, Crystallization Kinetics of Poly(Ethylene-Terephthalate) in

- Compositions Containing Naturally Functionalized Triglyceride Oil, *Journal of Applied Polymer Science*, 48 (1993) p. 1035-1050.
14. Y. T. Kim, M. K. Song, B. W. Cho e H. W. Rhee, The effect of semi-IPN structure on gel-type polymer electrolyte, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 377 (2002) p. 349-352.
 15. H. Q. Xie, G. G. Wang e J. S. Guo, Behavior of polyoxyethylene-containing interpenetrating polymer networks and their LiClO₄ complexes as phase transfer catalysts and ionic conductors, *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (2003) p. 830-836.
 16. S. H. Wang, S. Zawadski e L. Akcelrud, Properties of Interpenetrating polymer networks based on segmented polyurethanes. Advanced Materials and Processes, *Advanced Materials and Processes*, 282 (1998) p. 289-294.
 17. L. W. Barrett, L. H. Sperling e C. J. Murphy, Naturally Functionalized Triglyceride Oils in Interpenetrating Polymer Networks, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 70 (1993) p. 523-534.
 18. P. Nayak, D. K. Mishra, D. Parida, K. C. Sahoo, M. Nanda, S. Lenka e P. L. Nayak, Polymers from renewable resources .9. Interpenetrating polymer networks based on castor oil polyurethane poly(hydroxyethyl methacrylate): Synthesis, chemical, thermal, and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 63 (1997) p. 671-679.
 19. H. Q. Xie, X. D. Huang e G. G. Wang, Eletronic-ionic conducting interpenetrating polymer networks based on (castor oil-polyethylene glycol) polyurethane and poly(vinyl pyridine), *European Polymer Journal*, 30 (1994) p. 1227-1230.
 20. C. H. Chen, W. J. Chen, M. H. Chen e Y. M. Li, Simultaneous full-interpenetrating polymer networks of blocked polyurethane and vinyl ester. II. Static and dynamic mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci*, 71 (1999) p. 1977 - 1985.
 21. V. G. Kumar, M. R. Rao, T. R. Guruprasad e K. V. C. Rao, Correlation of Mechanical Property, Cross-Link Density and Thermogravimetric Behavior of Castor-Oil Polyurethane Polystyrene Divinyl Benzene Simultaneous Ipn Networks, *Journal of Applied Polymer Science*, 34 (1987) p. 1803-1815.
 22. W. H. Ku, J. L. Liang, K. T. Wei, H. T. Liu, C. S. Huang, S. Y. Fang e W. G. Wu, Solid-State High-Resolution C-13 Nmr-Studies on the Structure- Property Relationship of Simultaneous Interpenetrating Networks from Castor-Oil Based Polyurethane and Polystyrene, *Macromolecules*, 24 (1991) p. 4605-4610.
 23. L. V. Karabanova, G. Boiteux, O. Gain, G. Seytre, L. M. Sergeeva, E. D. Lutsyk e P. A. Bondarenko, Semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polyvinylpyrrolidone. II. Dielectric relaxation and thermal behaviour, *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (2003) p. 1191-1201.

24. W. Y. Hsu e T. D. Gierke, Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes, *J. Membrane Sci.*, 13 (1983) p. 307 - 326.
25. C. H. Wirguin, Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications, *J. Membrane Sci.*, 120 (1996) p. 1-33.
26. B. Glad e K. Irgum, Influence of chemical composition on the properties of interpenetrating polymer network type membranes, *J. Membrane Sci.*, 101 (1995) p. 53 - 59.
27. B. Glad e K. Irgum, Photopolymerization and characterization of reactive composite membranes, *J. Membrane Sci.*, 100 (1995) p. 171-157.
28. V. Athawale e S. Kolekar, Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and polymethyl methacrylate, *European Polymer Journal*, 34 (1998) p. 1447-1451.
29. V. Athawale e S. Kolekar, Interpenetrating polymer networks based on modified castor oil urethane and poly(methyl methacrylate), *Polymer Journal*, 30 (1998) p. 813-818.
30. V. Athawale e S. Kolekar, Interpenetrating polymer networks based on oil modified castor oil urethane and poly(methyl methacrylate), *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, 37 (2000) p. 65-79.
31. W. D. Athawale, S. L. Kolekar e S. S. Raut, Recent developments in polyurethanes and poly(acrylates) interpenetrating polymer networks, *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, C43 (2003) p. 1-26.
32. J. F. Legault e V. T. Bui, Thermal and rheological characterization of semi-II interpenetrating polymer networks from poly(methyl methacrylate) and castor oil-based polyurethane, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 3 (1996) p. 15-31.
33. H. Q. Xie, C. X. Zhang e J. S. Guo. in *Interpenetrating Polymer Networks*; AMER CHEMICAL SOC, Washington, (1994), p 557-570.
34. E. Oikawa, H. Tatsumi, C. Takano, T. Kaneko e T. Oaki, Pervaporation and solute separation through semi- interpenetrating polymer network membranes prepared from poly(4-vinylpyridine) and poly(glycidyl methacrylate), *J. Appl. Polym. Sci.*, 69 (1998) p. 1953-1963.
35. M. Chakraborty, D. C. Mukherjee e B. M. Mandal, Interpenetrating polymer network composites of polypyrrole and poly(vinyl acetate), *Synthetic Metals*, 98 (1999) p. 193 - 200.
36. T. K. Mandal e B. K. Mandal, Interpenetrating polymer network composites of polypyrrole and poly(methyl acrylate) or poly(styrene-co-butyl acrylate) with low percolation thresholds, *Synthetic Metals*, 80 (1996) p. 83 - 89.

37. W. Yin, C. Liu, J. Li, H. Liu e T. Gu, High-quality conductive polypyrrole within a secondary crosslinked interpenetrating polymer network, *J. Appl. Polym. Sci*, 65 (1997) p. 1 - 4.
38. V. P. Bavaresco, C. A. D. Zavaglia, M. D. Reis e S. M. Malmonge, Devices for use as na artificial articular surface in joint prostheses or in the repair of steochondral defects, *Artificial Organs*, 24 (2000) p. 202 - 205.
39. F. Celso, F. O. V. Cunha, D. H. R. Melo, R. F. Dalla Costa e M. M. C. Forte. in *4 Congresso Ibero-Americano em Ciencia e Tecnologia de Membranas* Florianopolis - Brasil, (2003) 50-56.
40. M. Andrei e M. Soprani, Characterization of a class of plasticized polymer electrolytes and application in Li/V6O13 cells, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) p. 1205-1215.
41. M. Andrei e M. Soprani, Methacryl-terminated macromers by living polymerization as precursors of IPN polymer electrolytes, *Polymer*, 39 (1998) p. 7041-7047.
42. P. Basak, O. Parkash e P. R. Chatterji, Solid polymer electrolytes: Interpenetrating polymer networks doped with lithium perchlorate, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, 38 (2001) p. 399-415.
43. P. Basak e S. V. Manorama, PEO-PUTAN semi-interpenetrating polymer networks for SPEs: influence of physical properties on the electrical characteristics, *Solid State Ionics*, 167 (2004) p. 113-121.
44. P. Basak e S. V. Manorama, Poly(ethylene oxide)-polyurethane/poly(acrylonitrile) semi- interpenetrating polymer networks for solid polymer electrolytes: vibrational spectroscopic studies in support of electrical behavior, *European Polymer Journal*, 40 (2004) p. 1155-1162.
45. X. P. Hou e K. S. Siow, Ionic conductivity and electrochemical characterization of novel interpenetrating polymer network electrolytes, *Solid State Ionics*, 147 (2002) p. 391-395.
46. S. J. Kim, S. J. Park, M. S. Shin e S. I. Kim, Characteristics of electrical responsive chitosan/polyallylamine interpenetrating polymer network hydrogel, *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (2002) p. 2290-2295.
47. S. Y. Kim, H. S. Shin, Y. M. Lee e C. N. Jeong, Properties of electroresponsive poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) IPN hydrogels under an electric stimulus, *Journal of Applied Polymer Science*, 73 (1999) p. 1675-1683.
48. R. M. Bethea, B. S. Duran e T. L. Boullion, *Statistical Methods for Engineers and Scientists*, Marcel Dekker Inc, New York, (1975).
49. R. G. Brereton, *Chemometrics Applications of Mathematics and Statitics to Laboratory Systems*, Ellis Horwood Limited., England, (1990).

CAPÍTULO 2

ELETRÓLITO POLIMÉRICO

Revisão Bibliográfica	52
Materiais e Métodos	79
Resultados e Discussão	82
Conclusões	101
Referências	103

2.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1. Introdução

Neste capítulo serão discutidos detalhadamente os critérios utilizados para a produção de eletrólitos poliméricos. Serão apresentados os tipos de polímeros geralmente utilizados e os mecanismos de condução iônica propostos de acordo com dados citados na literatura. Foi ainda enfocada a aplicação desses eletrólitos em dispositivos de armazenamento de energia e aplicações farmacêuticas.

As medidas de condutividade das IPNs foram realizadas através de impedância eletroquímica. A espectroscopia Raman foi utilizada para identificar as interações entre os sais de lítio e a matriz polimérica, assim como a influência do solvente na solvatação iônica. O mecanismo de transporte iônico nas IPNs foi discutido baseado nos resultados de impedância e Raman.

Uma avaliação comparativa entre as propriedades das IPNs sintetizadas e de eletrólitos poliméricos comerciais finalizou a caracterização das IPN como eletrólito polimérico.

2.1.2. Eletrólitos Sólidos

A substituição de eletrólitos líquidos por eletrólitos sólidos em dispositivos de energia tem sido tema de vários estudos nos últimos 30 anos. A maioria das pesquisas está relacionada à obtenção de um material que possua condutividade similar ou superior a de sais dissolvidos em água ou solventes orgânicos. Existem diversos materiais que podem ser aplicados como eletrólitos sólidos, tais como: sólidos cristalinos (óxido de cerâmica, β -alumina), sólidos amorfos (vidro, SiO_2 , P_2S_5), sais fundidos (LiCl-KCl eutético) e polímeros.

Eletrólitos sólidos são todos os materiais sólidos capazes de conduzir espécies iônicas, as quais se encontram essencialmente dissociadas. Sólidos

crystalinos e amorfos são geralmente materiais rígidos e quebradiços, o que representa uma desvantagem destes sistemas. Sendo assim, muitos dos dispositivos eletroquímicos ainda necessitam da utilização de eletrólitos líquidos, garantindo alta condutividade e bom contato entre eletrodo e eletrólito.

Uma alternativa para os eletrólitos sólidos está no desenvolvimento de materiais poliméricos adequados, ou seja, filmes flexíveis com boas propriedades mecânicas e capazes de dissolver sais iônicos. Polímeros amorfos de alto peso molecular exibem propriedades que são atribuídas a materiais sólidos, mas a nível atômico as relaxações locais conferem grau de liberdade que os torna semelhante aos líquidos. Devido ao fato de não serem quebradiços, polímeros, nesse caso filmes poliméricos, são capazes de formar um bom contato interfacial com os eletrodos, e ainda mais importante, o contato pode ser mantido sob condições de fadiga como a variação de volume associada à carga e descarga da célula [1].

Os atributos citados a seguir são necessários para que um material possa ser considerado como alternativa para substituir os eletrólitos líquidos, principalmente no que diz respeito às propriedades de condutividade e transporte iônico.

- ✓ Alta condutividade iônica a temperatura ambiente;
- ✓ Boas propriedades mecânicas;
- ✓ Estabilidade química, eletroquímica e fotoquímica;
- ✓ Baixa condutividade eletrônica;
- ✓ Fácil processamento;
- ✓ Baixo custo

2.1.2. Eletrólito Polimérico

Os eletrólitos polímeros consistem basicamente de uma matriz polimérica capaz de dissociar os sais iônicos. A presença de plastificantes nos filmes auxilia a dissolução dos sais e facilita o transporte iônico aumentando a condutividade dos materiais.

A formação de eletrólitos poliméricos baseados no poli(óxido de etileno) foi uma descoberta feita por Wright *et al.* [2,3], na década de 70. Entretanto, os primeiros estudos sobre a aplicação de eletrólitos poliméricos em células eletroquímicas foram publicados por Armand *et al.* [4]. Desde a introdução do conceito de eletrólito polimérico através da utilização de complexos de sais de poliéter-metal alcalino um grande número de trabalhos tem sido realizado com o objetivo de se entender melhor as propriedades fundamentais destes materiais. Muitos dos resultados publicados serviram para desenvolver uma nova geração de eletrólitos poliméricos com características superiores que os torna cada vez mais próximos de serem utilizados comercialmente.

Os primeiros eletrólitos poliméricos estudados eram baseados em combinações entre poli(óxido de etileno) POE e sais de lítio [2,3]. O POE apresenta alto poder de solvatação de sais iônicos devido à presença dos átomos de oxigênio na cadeia principal do polímero atuando como bases duras. Apesar da estrutura da cadeia polimérica, os valores de condutividade iônica a temperatura ambiente são baixos (10^{-9} S.cm⁻¹). Complexos de POE + LiX exibem uma boa condutividade somente em temperaturas elevadas, acima da temperatura de fusão. A condutividade iônica depende de vários fatores, tais como flexibilidade da cadeia polimérica e do grau de dissociação do sal [5].

A primeira teoria a respeito da condutividade iônica em eletrólitos poliméricos considerava que o transporte iônico ocorria na fase cristalina do polímero. Essa teoria foi modificada depois que se constatou que a condutividade aumenta consideravelmente depois da fusão da fase cristalina do POE que ocorre perto de 65⁰C. A partir de então, acreditava-se que o mecanismo de condução iônica ocorria exclusivamente na fase amorfa. Resultados publicados mais recentemente por Bruce *et al.* [6] mostram que a hipótese inicial de condução na fase cristalina não está totalmente errada (a ser discutido no item 2.1.3).

Uma primeira tentativa de melhorar a condutividade dos eletrólitos poliméricos a base de poli(óxido de etileno) foi a adição de solventes

apróticos de baixo peso molecular, alta constante dielétrica e baixa pressão de vapor, tais como carbonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC). Esses solventes além de atuarem como plastificantes, diminuindo a Tg do material, exercem uma influência direta na condutividade iônica aumentando o poder de solvatação do sal e a mobilidade do íon através do polímero. Entretanto, o uso de plastificante tende a diminuir a resistência mecânica dos eletrólitos.

As pesquisas mais recentes estão voltadas para o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos que possuam alta densidade de energia sem a necessidade da utilização de plastificantes. Copolímeros em bloco [7,8], copolímeros graftizados [9-11], polímeros reticulados [12-16], blendas [17,18] e redes de polímeros interpenetrantes [19-21] são exemplos da nova geração de eletrólitos poliméricos.

Tipos de eletrólitos poliméricos

Com o passar do tempo e o desenvolvimento de novos materiais o termo eletrólito polimérico foi sendo ampliado. Atualmente a mesma terminologia pode ser aplicada aos materiais que se enquadram nas seguintes categorias [1]:

A. Eletrólito polimérico sem solvente: a fase ionicamente condutora é formada pela dissolução dos sais numa matriz polimérica polar de alto peso molecular. Esta é a definição original de eletrólito polimérico.

B. Eletrólito Gel: formado pela dissolução do sal em um solvente polar seguido pela adição de um material polimérico inerte para dar estabilidade mecânica ao sistema;

C. Eletrólito polimérico plastificado: é essencialmente o eletrólito gel com a adição de pequenas quantidades de solvente de constante dielétrica alta para aumentar a condutividade do eletrólito;

D. Borracha iônica: eletrólito líquido que consiste de uma mistura de sal fundido a baixa temperatura que se torna um material borrachoso pela adição de uma pequena quantidade de polímero de alto peso molecular. No nível

estrutural estes eletrólitos possuem alguns fatores em comum com os géis eletrólitos;

E. Membrana de íons (membrana condutora de próton): Utilizadas como membranas de troca iônica em células combustíveis, também conhecidas como eletrólito polimérico sólido de células combustíveis. Estes eletrólitos consistem normalmente em polímeros fluorcarbonados com grupamentos de ácidos sulfônicos quimicamente ligados a cadeia principal do polímero. Um importante exemplo desta classe de materiais é o NAFION®. Estes materiais necessitam da presença de um plastificante, tipicamente a água, para alcançarem excelentes níveis de condutividade.

O trabalho realizado durante esta Tese envolve os três primeiros conceitos apresentados, em especial os eletrólitos poliméricos plastificados.

Eletrólito polimérico sem solvente [1]

Polímeros que são capazes de solvatar cátions podem formar eletrólitos no estado sólido. Poliéter, poliaminas e politióis, que possuem grupos ou átomos de coordenação como O e S, dissolvem sais mais facilmente do que polímeros que não possuem tais grupos ou átomos, como por exemplo, o polietileno. Em solventes de baixo peso molecular como o tetrahidrofurano, a solvatação dos cátions depende principalmente do número de moléculas que podem empacotar perto da vizinhança dos cátions. Em polímeros de alto peso molecular os cátions são mais facilmente coordenados pelos heteroátomos de uma mesma cadeia, entretanto existe a possibilidade de coordenação também entre cadeias vizinhas. A energia mínima de solvatação do cátion depende do tamanho da cadeia entre os heteroátomos responsáveis pela coordenação do cátion.

A entalpia de solvatação do sal pelo polímero depende da interação entre o cátion e o polímero. A solubilidade, de uma maneira geral, pode ser discutida conforme as interações ácido-base das moléculas de solvente (polímero) e soluto, com cada solvente sendo classificado como macio ou

duro. A interação entre solvente (neste caso polímero) e sal pode ser classificada de acordo com o princípio ácido base:

Ácidos duros: cátions pequenos sem elétrons de valência que podem ser facilmente polarizados ou removidos (Li^+ , Mg^{2+});

Ácidos macios: cátions grandes com vários elétrons de valência que podem ser distorcidos e removidos (Hg^{2+});

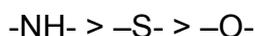
Bases duras: ligantes não polarizados com alta eletronegatividade, tais como os oxigênios na cadeia do POE;

Base macia: grupos mais polarizados, tal como os átomos de enxofre em um tioéter.

As interações fortes ocorrem entre a combinação bases duras com ácidos duros e bases macias com ácidos macios. Para eletrólitos poliméricos livres de solvente, o solvente é a própria macromolécula que atua como uma base de Lewis. A forte solvatação do poliéter ocorre com ácidos duros como sais de Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . O melhor doador de elétrons para ácidos de Lewis duros em ordem decrescente são polímeros contendo os seguintes heteroátomos:



A estabilidade da ligação entre o heteroátomo e o cátion não é dominada inteiramente pelas forças eletrostáticas. Por exemplo, no caso de cátions macios como Ag^+ , em poliéteres cíclicos, a estabilidade relativa da ligação metal-elemento é:



Poli(etileno amina) apresenta uma forte habilidade de complexação entre o polímero e cátions de metais de transição. Esse poder de solvatação é similar ao do POE e sais de metais alcalinos. O grupo amina é melhor doador de elétrons quando comparado ao átomo do oxigênio o que aumenta a capacidade de complexação com cátions.

O POE pode solvatar a maioria dos cátions metálicos, incluindo metais alcalinos, metais de transição, lantanídeos e metais raros. Entretanto, os grupamentos éteres são incapazes de solvatar os ânions.

Em solventes aquosos ou orgânicos, que podem formar pontes de hidrogênio, tais como aos álcoois, os ânions são solvatados e estabilizados pelas pontes de hidrogênio. Em solventes menos polares, como THF, acetonitrila e solvente polimérico, a estabilidade do ânion depende muito da dispersão de carga. Ânions volumosos requerem baixa solvatação por causa do deslocamento de carga. Portanto, os ânions podem ser tanto bases macias (I^-) ou duras ($CF_3SO_3^-$) e os mais apropriados para a formação de eletrólitos poliméricos do tipo poliéter devem seguir a seguinte ordem:



Sais como $LiClO_4$ e $LiCF_3SO_3$ dissolvem facilmente em poliéteres. Sais contendo anions monoatômicos podem solubilizar em poliéter desde que sejam grandes e polarizados, como o caso do I^- e Br^- . Cátions com alta energia de solvatação (bivalentes e trivalentes) podem induzir a formação de complexos, mesmo com íons pequenos como Br^- . Entretanto, ânions grandes como I^- requerem cátions monovalentes menos solvatados como K^+ . Um fator adicional que ajuda na solvatação dos sais com ânions monovalentes é que esses possuem energia cristalina baixa.

Células eletroquímicas que utilizam eletrólitos sem solventes ainda possuem a condutividade iônica relativamente baixa a temperatura ambiente, um dos motivos que impedem a sua comercialização. Tal fato impulsionou o surgimento de diversos sistemas de eletrólitos poliméricos com solvente, tais como eletrólitos géis e plastificados.

Eletrólitos Géis

Eletrólitos géis têm atualmente grande interesse comercial, pois são vistos como uma alternativa aos dispositivos que utilizam eletrólitos líquidos. Eles são geralmente chamados de eletrólitos poliméricos, mas de fato são formados pela dissolução de um sal em um líquido ou solvente polar adicionado a uma matriz polimérica que dá ao material uma estabilidade mecânica. Dois métodos distintos podem ser utilizados com o objetivo de imobilizar o solvente líquido na matriz polimérica para a obtenção de eletrólitos géis:

- ✓ aumento a viscosidade do eletrólito líquido adicionando um polímero solúvel até atingir a consistência de gel (POE, PMMA, PAN)
- ✓ adição do eletrólito líquido dentro de uma matriz polimérica (PE poroso)

Os plastificantes são moléculas de massa molecular pequena e alto ponto de ebulição. A adição de plastificantes ao sistema sal-polímero geralmente modifica a estrutura do eletrólito. Uma consequência imediata é o abaixamento da T_g através do aumento isotérmico na entropia configuracional do sistema, o que aumenta consequentemente a sua mobilidade. A adição de solventes orgânicos como plastificantes pode aumentar a condutividade do eletrólito até valores na faixa de 10^{-3} - 10^{-2} Scm^{-1} sem comprometer a sua estabilidade mecânica. Macroscopicamente, esses eletrólitos podem ser considerados materiais 'sólidos'. O desafio atualmente é encontrar uma combinação de componentes que ofereça alta condutividade iônica a temperatura ambiente, estabilidade química e voltagem operacional que seja adequada para o uso em células recarregáveis. Igualmente importante, o eletrólito deve ser capaz de resistir à fadiga causada pela variação de temperatura e volume associados ao processo de carga e descarga no caso de células recarregáveis.

Plastificantes de alta constante dielétrica são miscíveis em uma grande faixa de polímeros, não são voláteis, e somente pequenas quantidades são necessárias para melhorar a condutividade do eletrólito. Entretanto, as propriedades mecânicas podem ser afetadas ocorrendo um decréscimo de estabilidade após a adição destes solventes.

Eletrólitos poliméricos comerciais

O primeiro eletrólito gel usado comercialmente foi produzido pela companhia Bellcore em 1997. O eletrólito é baseado na membrana polimérica do copolímero poli(difluoreto de vinilideno)-(hexafluorpropileno) (PVdF-HFP), plastificante e sal. O HFP faz com que a cristalinidade do PVdF diminua e também aumenta a absorção do plastificante pela membrana. A membrana de PVdF-HFP é capaz de absorver mais de 200% de seu volume original em plastificante sem perder suas propriedades mecânicas [22]. Muitas pesquisas recentes sobre eletrólito gel estão focadas no estudo das propriedades dos polímeros de PVdF e copolímero PVdF-HFP para aplicação tanto em baterias como em supercapacitores.

2.1.3. Mecanismos de Transporte Iônico

Desde a descoberta dos eletrólitos poliméricos, diversas teorias sobre o transporte iônico foram propostas baseadas na dissociação iônica na matriz polimérica e nas interações ácido-base entre íon e matriz polimérica. Muitos estudos a respeito da condutividade iônica foram realizados, foi determinada a influência da concentração de sal, do tipo de sal (cátion e ânion) e da matriz polimérica.

Para eletrólitos poliméricos sem solvente o polímero por si só atua como solvente e embora existam várias similaridades com o sistema líquido a grande diferença está no fato do polímero ser imóvel. O primeiro eletrólito polimérico livre de solvente foi baseado no POE de alto peso molecular, e ainda continua como referência para a maioria dos sistemas livres de solventes. POE é um polímero regular de alto grau de cristalinidade (70-

85%). A conformação do POE puro é de forma helicoidal e o ponto de fusão da fase cristalina é 65°C e a sua transição vítrea igual a -60°C. A constante dielétrica do polímero é baixa, o que exerce uma importante influência na formação dos eletrólitos [23].

A condutividade iônica ocorre preferencialmente na fase amorfa, acima da T_g, onde o transporte iônico é induzido pela movimentação local repetitiva dos segmentos da cadeia polimérica criando novos sítios de coordenação em que os íons podem migrar. Por exemplo, estudos de RMN de sistemas como (POE)₃:LiCF₃SO₃ onde as fases cristalina e amorfa coexistem acima da T_g mostram que o transporte iônico ocorre na fase amorfa [24].

O transporte iônico em sólidos envolve o deslocamento dos íons entre os sítios adjacentes. A condutividade iônica nos eletrólitos poliméricos ocorre devido à criação de um ambiente favorável devido à movimentação das cadeias de polímero na fase amorfa. O movimento da cadeia pode ser ordenado, criado pela movimentação de pequenos segmentos de cadeia polimérico, ou aleatório, criado de acordo com a coordenação adjacente dos íons, permitindo assim o deslocamento do íon. A consequência desta dinâmica local é que o volume livre se mantém constante sendo criado e destruído. Para que o transporte iônico ocorra, o volume livre, ou mais especificamente o sítio de coordenação deve ser criado pela dinâmica na cadeia adjacente ao sítio já existente. Neste caso, o íon pode migrar para um novo sítio de coordenação, aonde irá permanecer até que a dinâmica ditada pela cadeia disponibilize outro sítio adjacente. Fica claro que a dinâmica da cadeia exerce um papel fundamental no transporte iônico. A movimentação de grupos de átomos é usualmente lenta, limitando a taxa de deslocamentos e consequentemente limitando a condutividade iônica [1].

Outro ponto fundamental na teoria de condução iônica é a forma em que os íons estão dissociados. Através de análises espectroscópicas foi determinado que nem todo o sal encontra-se dissociado na forma de íons livres, parte pode estar na forma de pares iônicos e em alguns casos aglomerados iônicos. A presença de íons não dissociados está intimamente ligada à concentração de sal e ao tipo de matriz polimérica. A mobilidade dos

aglomerados é menor que a dos íons livres diminuindo a condutividade. Estudos realizados com diferentes concentrações de sal mostram que a condutividade iônica aumenta até um limite de saturação do sal no polímero e depois diminui gradativamente [25].

Durante muitos anos acreditou-se que a condutividade nos eletrólitos poliméricos estava confinada a fase amorfa acima da temperatura de transição vítrea do polímero. Trabalhos publicados por Peter G. Bruce *et al.* [25-30] mostram que estudando a estrutura do polímero por cristalografia, difração de raios-X e EXAFS, a condução iônica no polímero também pode ocorrer na fase cristalina. Os primeiros trabalhos se baseavam no estudo da estrutura do cristal de $\text{POE}_3:\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ por raios-X [26]. A cadeia do POE adota a conformação helicoidal e os íons de Li^+ localizam-se em cada volta da hélice e é coordenada por três oxigênios do POE e mais um oxigênio de cada dois ânions CF_3SO_3^- , completando a coordenação bi piramidal trigonal em volta de cada íon de lítio. Cada ânion CF_3SO_3^- liga dois íons de lítio adjacentes ao longo da cadeia, os grupos $-\text{CF}_3$ projetam-se dentro do espaço intercadeia. A Figura 2.1. representa a ligação iônica do composto $\text{POE}_3:\text{LiCF}_3\text{SO}_3$.

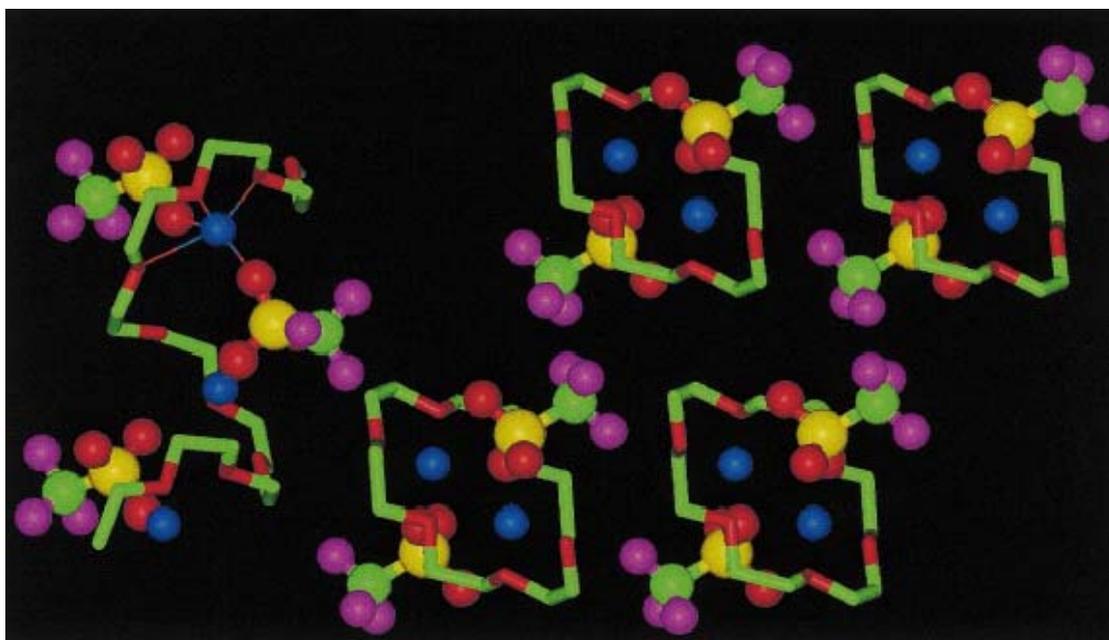


Figura 2. 1. Estrutura do $\text{PEO}_3:\text{LiCF}_3\text{SO}_3$. (esquerda) Uma cadeia única de POE associada aos íons. (direita) Uma vista das estruturas ao longo do eixo das fibras. As linhas verdes representam os carbonos do POE e as linhas vermelhas o oxigênio. As esferas azuis são os íons de lítio, as verdes o carbono, as amarelas o enxofre e as vermelhas o oxigênio [6].

Estruturas cristalinas de complexos 3:1 e 4:1 foram determinadas, $\text{PEO}_3\text{-NaClO}_4$, $\text{PEO}_4\text{-KSCN}$, $\text{PEO}_4\text{-NH}_4\text{SCN}$ e $\text{PEO}_4\text{-RbSCN}$ [27-30]. Estas estruturas revelam que, ao contrário do que havia sido estabelecido, cátions variando de tamanho entre o Li^+ e o Rb^+ são acomodados na hélice do POE, embora a conformação da cadeia mude com o aumento do tamanho do cátion. O número de coordenação em volta dos cátions aumenta de 5, no caso do Li^+ , para 7 no caso do Rb^+ . Embora os complexos 3:1 e 4:1 sejam de extrema importância para a caracterização e elucidação do mecanismo de condutividade, os complexos 6:1 são mais interessantes no que diz respeito à condutividade iônica, visto que a condutividade iônica dos polímeros contendo 3:1 para os complexos 6:1 aumenta significativamente [31]. A estrutura do complexo $\text{PEO}_6\text{:LiAsF}_6$ de composição 6:1 está representada na Figura 2.2. Enquanto que nos complexos 3:1 as cadeias do polímero formam hélices, nos complexos 6:1, duas cadeias não helicoidais são interligadas formando um cilindro. Os íons de lítio residem dentro dos cilindros e não são coordenados pelos ânions [6]. Resultados de condutividade iônica de complexos $\text{PEO}_6\text{:LiAsF}_6$ na forma cristalina e amorfa mostram uma maior condutividade do complexo cristalino em comparado com o polímero amorfo. Foi demonstrado também que a mobilidade iônica na fase cristalina é dominada pelos cátions, enquanto que na fase amorfa, geralmente, ambos os íons são móveis. A restrição da mobilidade somente dos cátions é outra vantagem em se tratando da aplicação em baterias de lítio [32,33].

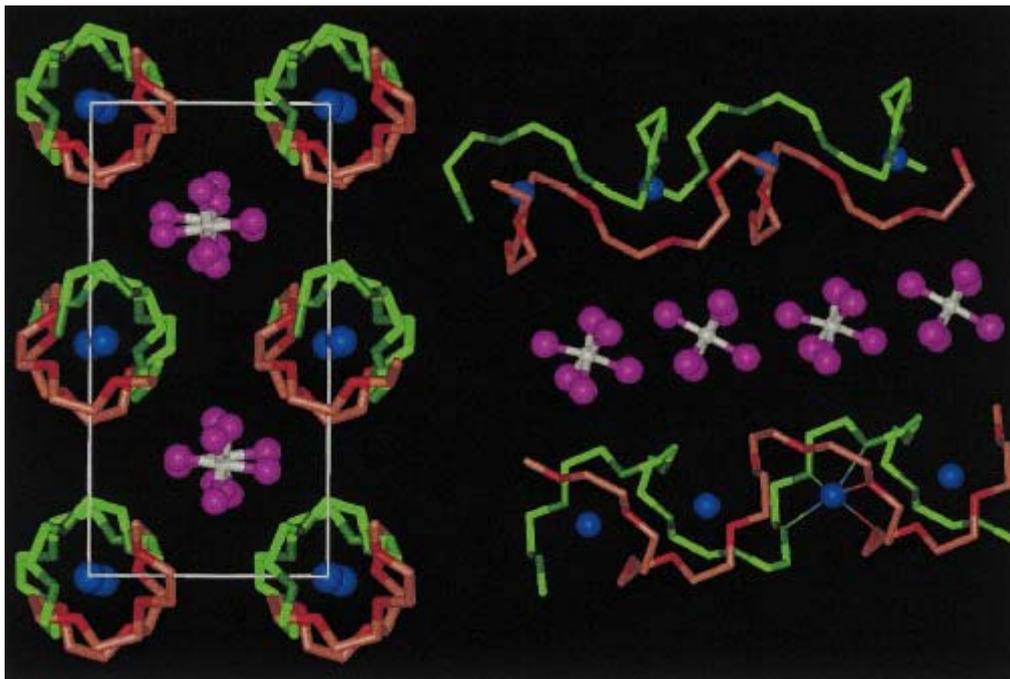


Figura 2. 2. À esquerda a estrutura do PEO₆:LiAsF₆ vista ao longo das cadeias poliméricas. À direita a estrutura conforme a posição relativa das cadeias e suas conformações. As esferas: azul o lítio, branca o arsênio, magenta o flúor, verde claro a cadeia de carbono 1, verde escuro o oxigênio na cadeia 1, laranja a cadeia de carbono 2 e vermelho oxigênio na cadeia 2. Os hidrogênios não são mostrados [6].

No caso do transporte iônico ocorrer preferencialmente ao longo dos túneis formados pela cadeia polimérica, o arranjo randômico das cadeias, como o que ocorre na fase amorfa, não é condutivo. Ao contrário, será necessária a organização da fase amorfa para que o transporte ao longo das cadeias possa ser facilitado pela ordenação da fase cristalina formando túneis onde ocorre a condução iônica. A Figura 2.3 mostra o arranjo do polímero amorfo e os sais de lítio.

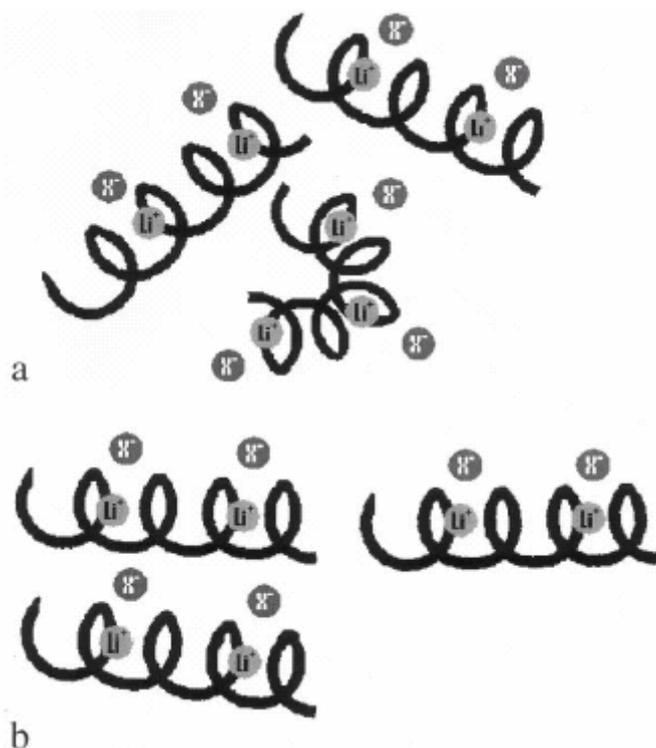


Figura 2. 3. Modelos de condução para o polímero amorfo (a) desorganizado e (b) organizado.[26]

A mobilidade iônica em sistemas de polímeros com plastificantes é altamente governada pelo solvente de baixo peso molecular e alta constante dielétrica. Os mecanismos de condução, a primeira vista são semelhantes aos que ocorrem nas soluções líquidas.

No caso dos eletrólitos poliméricos plastificados a determinação do transporte iônico predominante é mais complicada. Nestes casos, o efeito do solvente é geralmente maior que o da matriz polimérica, entretanto não se pode afirmar que a condutividade iônica é essencialmente governada pelo solvente. Existe um sinergismo de ambos os tipos de transporte iônico.

A utilização de redes de polímeros interpenetrantes baseadas em poliuretana de óleo de mamona e PEG/ PMMA reticulados como eletrólitos poliméricos é a proposta principal dessa Tese. Íons de Li podem complexar tanto com o grupo éter do poli(óxido de etileno) quanto com o grupo N-H e C=O típicos de poliuretana. Os resultados apresentados nessa tese

evidenciam o potencial desses materiais para aplicações em dispositivos eletroquímicos e aplicações farmacêuticas.

2.1.4. Aplicações

Baterias

A principal aplicação comercial de eletrólitos poliméricos é em baterias. Nas baterias de lítio o eletrólito polimérico possui múltiplas funções, pode atuar tanto quanto um separador de eletrodos, como o eletrólito propriamente dito. Os requisitos que um polímero deve possuir para ser utilizado em baterias secundárias devem ser: boa resistência mecânica (função principal - separador dos eletrodos), alta condutividade iônica e compatibilidade interfacial (principal função – eletrólito) [21].

Muitas são as vantagens da utilização de eletrólitos poliméricos sobre os eletrólitos líquidos em dispositivos de armazenamento de energia. Entre elas destacam-se a flexibilidade, a ausência de problemas de vazamento, a leveza e principalmente, a versatilidade de forma a tamanho do dispositivo final.

Supercapacitores

Nos supercapacitores, assim como nas baterias, o eletrólito polimérico fica entre dois eletrodos. Apesar da semelhança estrutural entre os dois tipos de dispositivos, a bateria e o capacitor diferem na aplicação e no mecanismo de transferência de carga. Os supercapacitores são utilizados para gerar picos de energia e devem possuir uma alta capacitância e alta densidade de potência. Este tópico está apresentado com mais detalhes no capítulo 3 desta Tese, onde foi discutida a aplicação dos filmes de IPN como eletrólitos em supercapacitores.

Célula Combustível

As pesquisas na área de células combustíveis estão focadas no desenvolvimento e produção de células mais eficazes. Diversos materiais têm

sido desenvolvidos para criar novos eletrodos e eletrólitos que possam melhorar o desempenho dos dispositivos de geração de energia. Por definição, célula combustível (*Fuel Cell*) é a tecnologia que utiliza o hidrogênio e o oxigênio para gerar eletricidade com alta eficiência sem a emissão de poluentes, quando se utiliza o hidrogênio puro. Dentre os eletrólitos poliméricos utilizados para célula combustível, a membrana fluorada, comercialmente denominada NAFION[®], é a mais eficiente. Entretanto, o custo deste material ainda é muito elevado. Nesta área, o principal objetivo é o desenvolvimento de uma membrana condutora de prótons, economicamente viável, que possua características similares ou melhores que as do NAFION[®] [34-36].

Reservatórios de medicamentos

A aplicação de eletrólitos poliméricos não se restringe as células eletroquímicas. Os eletrólitos poliméricos podem servir de reservatório para medicamentos iônicos em processos de transporte através da pele. Esta aplicação está abordada no capítulo 4 desta Tese que trata exclusivamente da aplicação das IPNs em sistemas de *'drug delivery'* através da pele utilizando o método de iontoforese.

2.1.5. Caracterização

Uma das principais propriedades estudadas dos eletrólitos poliméricos é a medida de condutividade iônica determinada através da espectroscopia de impedância eletroquímica. As técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho têm também sido utilizadas para investigar as interações entre os componentes dos eletrólitos géis e a sua influência na condutividade.

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma entre as várias técnicas que fornece informações sobre níveis de energia e ligações químicas de estruturas

moleculares, sendo considerada uma técnica complementar a espectroscopia no infravermelho. Ambos os fenômenos, Raman e absorção no infravermelho são de natureza vibracional, rotacional e rotação-vibração de interações atômicas. Porém, fisicamente os dois processos são diferentes embora os mesmos valores de frequências vibracionais sejam obtidos através dos espectros Raman e infravermelho.

O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico de radiação eletromagnética monocromática que interage com estruturas moleculares. Ou seja, um fóton incide na molécula excitada que o recebe e volta ao estado fundamental, a energia de excitação transferida ao fóton que é emitido (espalhado) apresenta-se com uma frequência ligeiramente modificada. As frequências vibracionais são determinadas devido a diferença entre as frequências da radiação, incidente e espalhada, que corresponde a variação de energia entre dois estados vibracionais.

Através da técnica de Raman é possível identificar as interações entre o sal solvatado e a matriz polimérica, assim como as interações entre o sal e o plastificante [37]. As interações entre o sal, LiClO_4 , e a mistura de plastificantes (carbonato de etileno e carbonato de propileno) aparecem na região espectral entre $700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. A adição de LiClO_4 em solventes carbonatos resulta no aparecimento de bandas satélites entre 727 cm^{-1} e 903 cm^{-1} próximas das bandas do anel do carbonato entre 717 cm^{-1} e 893 cm^{-1} . A intensidade destas bandas depende da proporção entre plastificante e sal na amostra [38].

Quando o sal LiClO_4 é adicionado à matriz polimérica uma banda forte aparece em 930 cm^{-1} referente à vibração simétrica do íon perclorato (ν_1). Esta banda é sensível às associações dos íons e podem-se identificar quatro espécies em diferentes frequências vibracionais do íon perclorato: ânions livres de percloratos em 933 cm^{-1} , íons compartilhados com solvente em 939 cm^{-1} , pares iônicos em 948 cm^{-1} e múltiplos íons agregados em 955 cm^{-1} [38,39]

Medida de condutividade iônica

Eletrólitos sólidos ou condutores iônicos possuem por definição alta condutividade elétrica. A medida de condutividade é a técnica de caracterização mais importante para este tipo de material. A condutividade elétrica ocorre devido à migração de elétrons ou íons. Neste tratamento somente a condutividade iônica é considerada embora seja sabido que os eletrólitos sólidos também possuem condutividade elétrica.

Medida de condutividade iônica em sólidos ou em qualquer outro material é obtida por dois métodos gerais: método de corrente direta (d.c.) e método corrente alternada (a.c.).

Corrente Direta [40]

O método de medida de corrente direta é melhor para avaliar a migração de íons no material responsável pela condutividade iônica. A medida da condutividade d.c. dos eletrólitos sólidos é uma excelente indicação a respeito do desempenho de uma bateria. Embora a técnica seja eficiente, o uso de métodos d.c. apresenta dificuldades experimentais principalmente no que diz respeito as configurações dos eletrodos. A Figura 2.4 mostra o efeito do uso de eletrodos de ouro na medida da condutividade iônica de poli(óxido de etileno) e perclorato de lítio (LiClO_4) [40]. Neste caso, a aplicação de uma pequena voltagem entre os eletrodos gera uma corrente devido ao fluxo dos íons de Li^+ e ClO_4^- . A corrente deve ser proporcional à condutância iônica do sistema POE e LiClO_4 assumindo que a condutividade eletrônica é insignificante. Entretanto, a medida experimental de corrente decresce rapidamente com o tempo. A forma da curva corrente –tempo é explicada pela migração preferencial dos íons de lítio através do eletrodo negativo. Os íons de lítio não podem atravessar a interface eletrodo/eletrólito e se acumulam sem serem descarregados, tornando a célula polarizada. As medidas d.c. para eletrodos irreversíveis e bloqueados requerem medidas precisas de corrente instantânea, que na prática não são possíveis de serem obtidas [40].

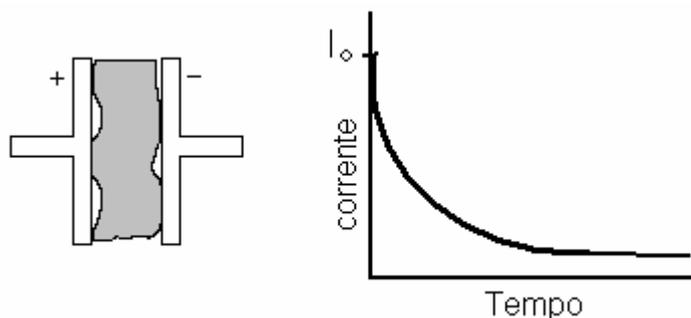


Figura 2. 4. Variação da corrente com o tempo em uma célula eletroquímica submetida a uma voltagem constante.

As medidas são realizadas de forma fácil no caso de eletrodos reversíveis e não bloqueados. Neste caso, são utilizados eletrodos de lítio metálico, de modo que os íons de lítio possam atravessar a interface eletro/eletrólito, não ocorrendo polarização. O fluxo de corrente pode ser utilizado para calcular a resistência dos eletrólitos poliméricos sólidos.

A técnica de medida de corrente direta exige uma série de cuidados experimentais que devem ser observados para se obter valores precisos de condutividade. Primeiramente, se deve certificar que a superfície do eletrodo esteja limpa, esta não deve conter resíduos de óxidos e nitratos de lítio. A configuração entre os eletrodos e o eletrólito deve ser observada para que não ocorra reação entre eles, o que ocasiona a formação de um filme superficial que interfere na medida de condutividade. Como se trata de uma técnica destrutiva é impossível realizar múltiplas análises na mesma amostra. Finalizando, é aconselhável que as medidas sejam realizadas em uma caixa seca confiável.

Corrente alternada – espectroscopia de impedância eletroquímica [40]

O uso da voltagem a.c. para a medida de condutividade iônica exclui o problema de polarização e produz informações sobre outros elementos da célula eletroquímica. Estas medidas são realizadas utilizando uma ponte a.c., a uma frequência fixa ou em uma banda limitada de frequência.

Qualquer migração de íons causada pela primeira metade do sinal de onda é revertida pela segunda metade. Desta forma os íons não polarizam nos eletrodos. Entretanto, a amplitude do sinal (em volts) é mantida baixa para minimizar os efeitos destrutivos.

O uso de uma fonte a.c. com frequência constante apresenta algumas dificuldades na interpretação dos dados. Alguns elementos que fazem parte da célula eletroquímica são dependentes da frequência. Os valores de resistência medida a frequência fixa podem ser diferente daqueles obtidos através de medidas d.c. na mesma temperatura. Este problema pode ser solucionado através de medidas a.c. num intervalo de frequência maior analisando os dados usando a técnica conhecida como Análise no Plano Complexo. Experimentalmente isto é obtido através do uso de um sistema contendo um analisador de resposta de frequência (FRA).

Teoria a.c. Análise no Plano Complexo

Quando um sinal de frequência senoidal (volts) é aplicado a uma célula eletroquímica, em consequência uma corrente senoidal irá fluir. Para esta discussão a célula eletroquímica, esquematicamente representada na Figura 2.5, é definida como todo o material da área sombreada, o que inclui eletrodos, interface eletrodo/ eletrólito resistência da amostra e qualquer outro elemento elétrico que possa estar presente neste circuito. A voltagem senoidal e a corrente de resposta podem ser matematicamente expressas por:

$$\Delta E \text{ sen } \omega t \quad 2.1$$

$$\Delta I \text{ sen } (\omega t + \theta) \quad 2.2$$

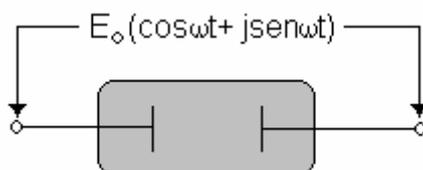


Figura 2. 5. Representação esquemática de uma célula eletroquímica submetida a um sinal senoidal

Durante esta discussão **E** é usado para expressar a voltagem aplicada, **I** a corrente, ω a frequência angular ($\omega=2\pi f$) e **t** o tempo.

A impedância é definida pelo plano complexo e a sua magnitude dada pela equação: $|Z| = |\Delta E/\Delta I|$. O ângulo de fase θ é a diferença de fase entre a voltagem aplicada e a corrente resultante. A impedância é uma quantidade vetorial, possuindo ambas, magnitude e direção. A impedância complexa pode ser descrita tanto pelos escalares $|Z|$ e θ quanto pelos componentes real (Z') e imaginária (Z'') no plano complexo.

A impedância eletroquímica de células contendo elementos elétricos como resistência pura, capacitor puro e a combinação desses elementos em série e paralelo será discutida em seguida.

Resistência pura

Quando uma célula eletroquímica contém o valor de um resistor puro (Ω) significa que o sinal da voltagem está em fase com a corrente resultante. Esta expressão pode ser expressa matematicamente através da fórmula:

$$\Delta E/\Delta I = |Z| = R \text{ e } \theta = 0 \quad 2.3$$

A Figura 2.6. mostra o plano de impedância complexo de um resistor. A relação entre $|Z|$ e θ para um resistor puro permanece a mesma para todas as frequências de voltagem. O resistor é um elemento que não depende da frequência.

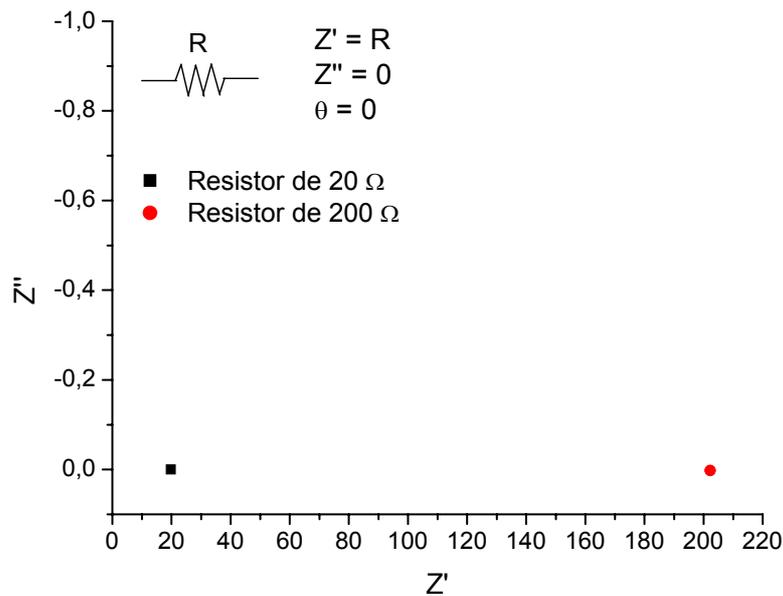


Figura 2. 6. Plano complexo de resistor de 20 Ω (■) e 200 Ω (●).

Na realidade a célula eletroquímica contendo resistência pura não existe. A formação de uma célula para eletrólito sólido deve conter o elemento capacitivo.

Capacitância Pura

As ondas de voltagem e corrente, numa frequência particular, apresentam um ângulo de fase de 90° para uma célula eletroquímica contendo um capacitor puro. Através da aplicação da teoria a.c. a impedância dos elementos elétricos puros podem ser expressos matematicamente conforme as equações abaixo:

Resistência: $Z = R$ 2.4

Capacitância: $Z = 1/j\omega C$ 2.5

Indutância: $Z = j\omega L$ 2.6

Onde, $j = \sqrt{-1}$

O valor de Z para um capacitor puro depende do valor de capacitância (C) e do valor de frequência angular (ω). O efeito de mudança de frequência é ilustrado pelo plano de impedância na Figura 2.7.

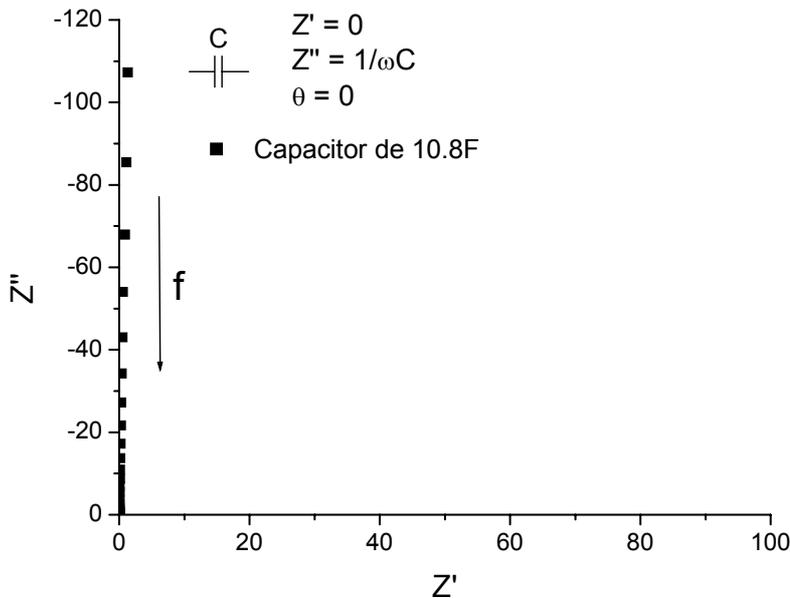


Figura 2. 7. Plano complexo de capacitor de 10.8F (■).

Células eletroquímicas reais não possuem elementos elétricos isolados, mas algumas combinações de elementos. Para a proposta desta discussão os elementos de circuito elétrico ficarão restritos a resistências e capacitores, embora os indutores freqüentemente estejam presentes nas células reais. Uma célula eletroquímica consiste num eletrólito sólido e no eletrodo, que pode ser considerado uma caixa preta elétrica. A análise do plano complexo permite a modelagem dos dados experimentais em função da variação de frequência usando combinações de resistores e capacitores. A determinação do circuito equivalente se constitui em uma ferramenta importante da análise do plano complexo.

Resistor e capacitor em série

O circuito equivalente em série, que consiste de um capacitor (C_s) e uma resistência (R_s), pode ser descrito matematicamente por:

$$Z = R_s + 1/j\omega C_s = R_s - j/\omega C_s \quad 2.7$$

Desde que: $Z = Z' - jZ''$

$Z' = R_s$ e $Z'' = 1/\omega C_s$

Através do gráfico de impedância (Figura 2.8) é possível obter os valores de Z' e Z'' em diferentes frequências e calcular os valores de R_s e C_s . O gráfico de resposta consiste em todos os pontos formando uma linha vertical paralela ao eixo de Z'' .

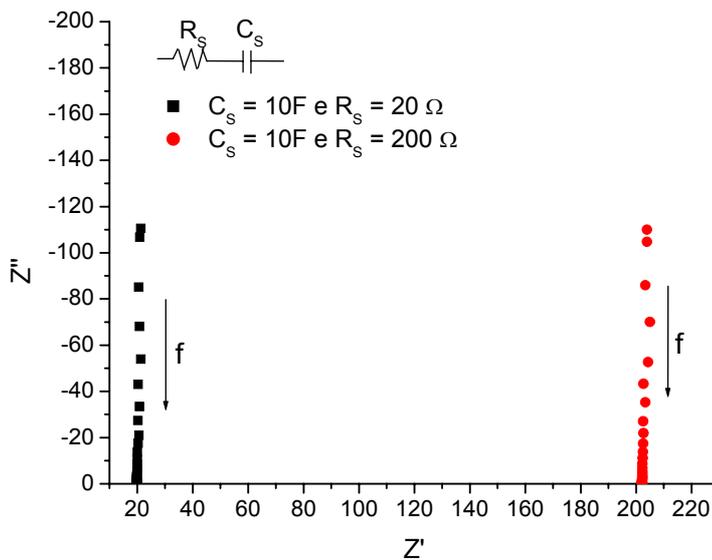


Figura 2. 8. Plano complexo de um capacitor e resistor em série, circuitos com resistores de 20Ω (■) e 200Ω (●) e capacitor de $10F$.

Resistor e capacitor em paralelo

Para circuitos em paralelo a impedância pode ser relacionada a resistência (R_p), capacitância (C_p) e frequência angular (ω). Para se obter expressões que permitam calcular os valores de C_p e R_p a partir dos valores

de Z' e Z'' do gráfico de impedância são necessários algumas rearranjos matemáticos para se chegar a equação 2.8.

$$Z = \left[\frac{1}{R_p} + \frac{1}{[j\omega C_p]^{-1}} \right]^{-1} = \left[\frac{1}{R_p} + j\omega C_p \right]^{-1} = \frac{R_p}{1 + j\omega C_p R_p} = \frac{R_p(1 - j\omega C_p R_p)}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2}$$

$$Z = \left[\frac{R_p}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} \right] - j \left[\frac{\omega C_p^2 R_p^2}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} \right] \quad 2.8$$

$$Z' = R_p / (1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2)$$

$$Z'' = \omega C_p^2 R_p^2 / (1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2)$$

O gráfico resultante de um circuito RC em paralelo tem a forma de um semicírculo, conforme mostra a Figura 2.9.

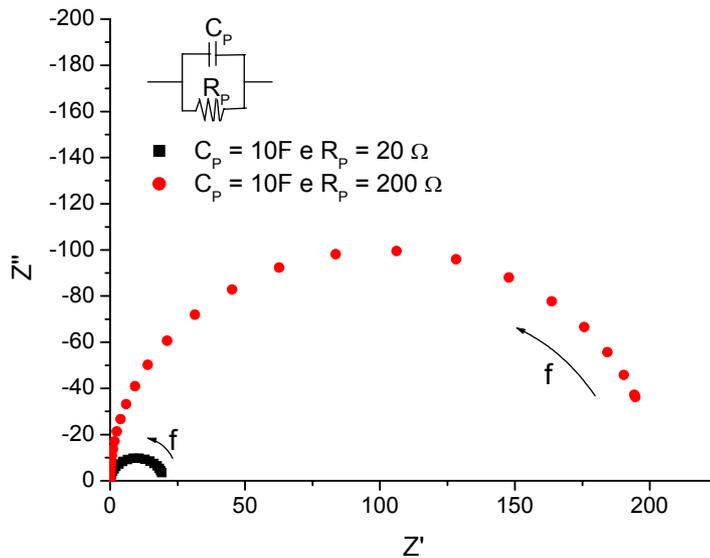


Figura 2. 9. Plano complexo de um capacitor e resistor em paralelo, circuitos com resistores de 20Ω (\blacksquare) e 200Ω (\bullet) e capacitor de $10F$.

Plano Complexo de um eletrólito sólido ideal

Embora a interpretação dos dados de impedância não seja fácil, a utilização desta técnica é muito importante para a caracterização de eletrólitos sólidos. O circuito elétrico de referência que simula uma célula eletroquímica ideal é mostrado na Figura 2.10. A célula consiste de um eletrólito sólido colocado entre dois eletrodos. Os eletrodos são feitos de um material que bloqueia a condutividade dos íons e o circuito é representado por uma resistência em série com uma resistência e capacitor em paralelo.

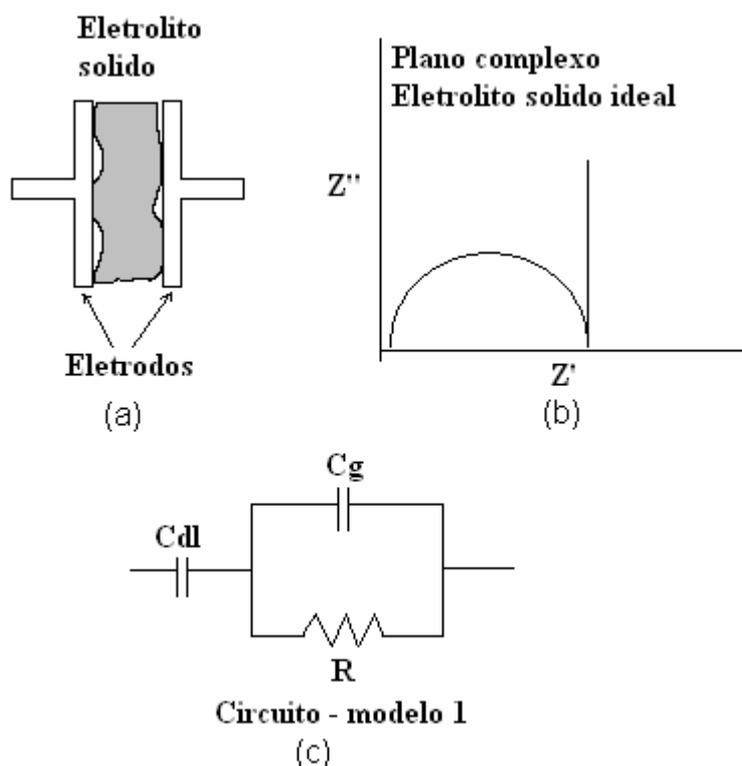


Figura 2. 10. Modelo de circuito para um eletrólito sólido ideal. (a) célula eletroquímica, (b) gráfico de impedância, (c) circuito equivalente.

Os componentes do circuito podem ser descritos como capacitância referente à camada dupla devido à interface eletrodo/eletrólito, (C_{dl}), a resistência (R) do eletrólito sólido e a capacitância geométrica do eletrólito (C_g). O gráfico de impedância no plano complexo é uma combinação entre um semicírculo e uma reta paralela ao eixo imaginário. A reta é causada pelo elemento capacitivo da interface eletrodo/eletrólito e é associada

basicamente a dupla camada do eletrodo. O semicírculo é atribuído a combinação da resistência em paralelo com a capacitância geométrica [40].

Na prática os eletrólitos sólidos não se comportam idealmente e algumas alterações no circuito equivalente devem ser feitas para ajustar os dados experimentais da célula eletroquímica ao circuito elétrico. A adequação do sistema e a simulação dos dados de impedância estão apresentadas e discutidas no decorrer deste capítulo.

2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1. Materiais

As reações foram realizadas utilizando óleo de mamona (Delaware, comercial), poli(etileno glicol) (synth - grau comercial), tolueno diisocianato (TDI - grau comercial), metacrilato de metila (MMA - grau comercial), peróxido de benzoíla (BPO) (Delaware – grau comercial) e dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) (Aldrich – 98%).

Poliuretana PU385 (desmopan 385 - Bayer[®]), poli(difluoreto de vinilideno-hexafluorpropileno) (PVdF-HFP) (Aldrich - 98%), carbonato de etileno (Aldrich – 99.9%), carbonato de propileno (Aldrich – 99.9%), perclorato de lítio (Aldrich –99.9%) e tetrahidrofurano (THF) (Fisher Chemicals, grau analítico) foram usados conforme recebidos.

2.2.2. Preparação dos filmes de PVDF-HFP

O eletrólito gel de PVdF-HFP foi preparado através da dissolução de 2g do polímero puro em 40 ml de tetrahidrofurano (THF), foram adicionados ainda 0,1 g de perclorato de lítio (LiClO_4), 1,5 g de carbonato de etileno (EC) e 1,5 g de carbonato de propileno (PC). A solução permaneceu sob agitação por 48 horas, depois foi despejada dentro de anéis de vidro em uma base de teflon para a evaporação do solvente. Após a evaporação do THF os filmes foram armazenados dentro de dessecadores. A espessura dos filmes variou entre 100-300 μm . A composição final é de 5% de LiClO_4 , em relação à massa de polímero, e 150% EC/PC.

2.2.3. Preparação dos filmes PU385

Os filmes de poliuretana foram preparados de maneira similar ao eletrólito gel de PVDF-HFP. Membranas com diferentes quantidades de plastificante (EC/PC) foram produzidas. A concentração final dos filmes foi de 5% de LiClO_4 , 150% e 400% de EC/PC (1:1), em relação à massa de polímero.

2.2.4. Síntese da IPN contendo LiClO_4 – IPNSal1 e IPNSal2

A síntese da IPNSal1 foi realizada de maneira semelhante a *full*-IPNs CoPU/PMMAr. Num balão de três bocas foi adicionado 6,3 g (36 mmol) toluenidiisocianato (TDI) sobre 16 g (17 mmol) óleo de mamona na razão molar total de NCO/OH igual 1,1. A reação foi realizada na temperatura de 70°C durante 15 minutos. 16 g (10 mmol) de poli(etileno glicol) (PEG 1500) foi adicionado ao meio reacional e a reação prosseguiu por mais 30 minutos. O PMMA reticulado é formado *in situ* através da adição do 16,4 g (164 mmol) de metacrilato de metila com 1% do iniciador peróxido de benzoíla (BPO) (0,4g – 1,6 mmol), 0.5% de dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) (0,16 g – 0,8 mmol) e 2,8 g (26 mmol) de LiClO_4 correspondente a 5% em massa de polímero. A reação prosseguiu por mais 1 hora à temperatura de 70°C sendo a seguir vertida em moldes de vidro e curada durante 24 horas a 70°C.

A síntese da IPNSal2 foi realizada seguindo maneira semelhante a IPNSal1. Num balão de três bocas foi adicionado tolueno diisocianato (TDI) sob o óleo de mamona e na razão molar NCO/OH igual a 1,1. A reação foi realizada na temperatura de 70°C durante 15 minutos. O poli(etileno glicol) (PEG 1500) foi adicionado ao meio reacional e a reação prosseguiu por mais 30 minutos. O PMMA reticulado é formado *in situ* através da adição do metacrilato de metila com 1% do iniciador peróxido de benzoíla (BPO), 0.5% de dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) e uma solução de LiClO_4 em EC/PC (50/50) na quantidade respectiva de 5% e 100% em relação de massa do polímero total. A reação prosseguiu por mais 1 hora, sendo a seguir vertida em moldes de vidro e curada por 24 horas a 70°C.

2.2.5. Caracterização

Spectroscopia Raman

As análises foram realizadas no espectrofotômetro Dilor, modelo 'spectrum one' acoplado a um microscópio óptico Olympus BX40. Para realizar a análise é necessário utilizar uma amostra com a superfície lisa e focalizar a superfície ou região desejada da amostra com a objetiva apropriada perpendicular (x10, x50, x100 e 40 mm).

A calibração do aparelho é feita com padrão de Si verificando se o valor do pico característico deste está correto, ou seja, 520.7 cm^{-1} podendo ser aceitável um desvio de $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ deste valor.

2.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises foram realizadas DSC modelo DSC2910 da TA Instruments, com unidade de controle de temperatura TA 2100. O procedimento utilizado foi o seguinte: i) aquecimento prévio a $40 \text{ }^\circ\text{C}$; ii) aquecimento de 40 a $100 \text{ }^\circ\text{C}$; iii) resfriamento até $-150 \text{ }^\circ\text{C}$; e iv) Reaquecimento até $100 \text{ }^\circ\text{C}$ todos na taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.3.3. Impedância eletroquímica a.c.

As análises de impedância foram realizadas utilizando um analisador de resposta de frequência Solartron 1250 no intervalo de frequência de 65kHz to 10mHz e amplitude de voltagem igual a 10mV acoplado a interface eletroquímica do pontenciostato Solartron 1287. A condutividade dos filmes de PVdF-HFP, poliuretana e das IPNs foram calculadas conforme a equação 2.9, que relaciona a condutividade iônica (σ), a espessura do filme (l), a resistência do polímero (R) e a área transversal do material analisado (A). A resistência do polímero foi obtida através do plano complexo.

$$\sigma = l / (R \cdot A) \text{ (S.cm}^{-1}\text{)} \quad 2.9$$

Para as medidas de condutividade os filmes de polímeros foram colocados entre dois eletrodos de aço inoxidável sobre pressão constante (1.5 MPa.cm^{-2}), conforme mostra a Figura 2.11. Foram utilizados eletrodos de $1,2 \text{ cm}^2$ de área.

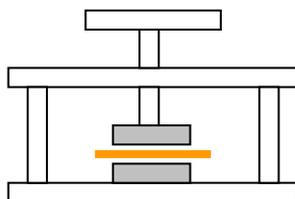


Figura 2. 11. Modelo da célula para a medida de impedância eletroquímica. O filme de eletrólito polimérico foi colocado entre dois eletrodos de aço inoxidável.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Espectroscopia Raman

A caracterização do eletrólito polimérico pela técnica de Raman foi muito estudada nos últimos anos, diversas pesquisas nesta área têm ajudado a identificar os espectros de sais, tais como MClO_4 [38,39,41], MCF_3SO_3 [42-44] ($\text{M} = \text{Li}$ ou Na). As interações entre o sal e o plastificante usualmente aparecem no intervalo entre $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. A deformação axial (ν_1) do ânion ClO_4^- aparece na forma de íons livres em $931\text{-}934\text{ cm}^{-1}$. O pico em 938 cm^{-1} foi identificado na literatura como o par $\text{M}^+ \text{ClO}_4^-$ e em 953 cm^{-1} como sal agregado [38,39,41].

A análise de espectroscopia Raman foi realizada primeiramente no mesmo intervalo das análises de infravermelho, de 400 a 4000 cm^{-1} . De uma maneira geral, analisando os espectros mostrados na Figura 2.12, observa-se a ausência do pico em 2270 cm^{-1} referente ao grupo do isocianato $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, reproduzindo o que foi encontrado no espectro de Raman da poliuretana de óleo de mamona (figura 1.6). Foi possível identificar as absorções típicas da poliuretana que aparecem com intensidade média e forte, as absorções do anel aromático $\text{C}=\text{C}$ e a deformação axial alifática simétrica e assimétrica do $\text{C}-\text{H}$. Através da espectroscopia Raman podem ser identificadas e avaliadas interações entre o sal de lítio com o polímero e com o plastificante dos eletrólitos poliméricos. A figura 2.12 (a), (b) e (c) mostra o espectro de três membranas de IPN, respectivamente, o eletrólito de IPN obtido após o inchamento do filme em uma solução de LiClO_4 em uma mistura de EC/PC (IPNE3), o filme de IPN contendo LiClO_4 (IPNSal1) e o filme de IPN (IPN3).

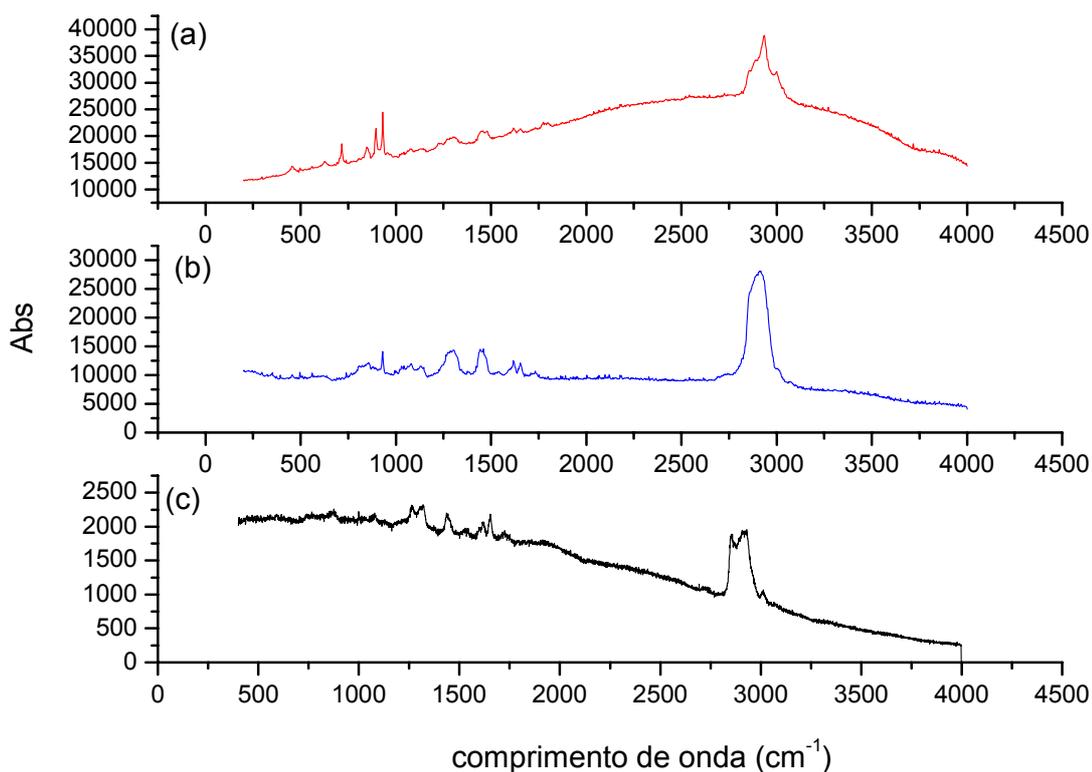


Figura 2. 12. Espectro Raman na região de 400 a 4000 cm⁻¹. (a) IPNE3 e (b) IPNSa1 e (c) IPN3.

Analisando a figura 2.12 na região entre 700- 1000 cm⁻¹ observa-se a presença de alguns picos nos espectros das membranas de IPN que possuem sal de lítio, IPNE3 e IPNSa1. O espectro do filme de IPN puro não apresenta pico nesta região, confirmando o comportamento esperado. Uma avaliação mais precisa foi possível através da ampliação do espectro nesta região, como mostrado na Figura 2.13.

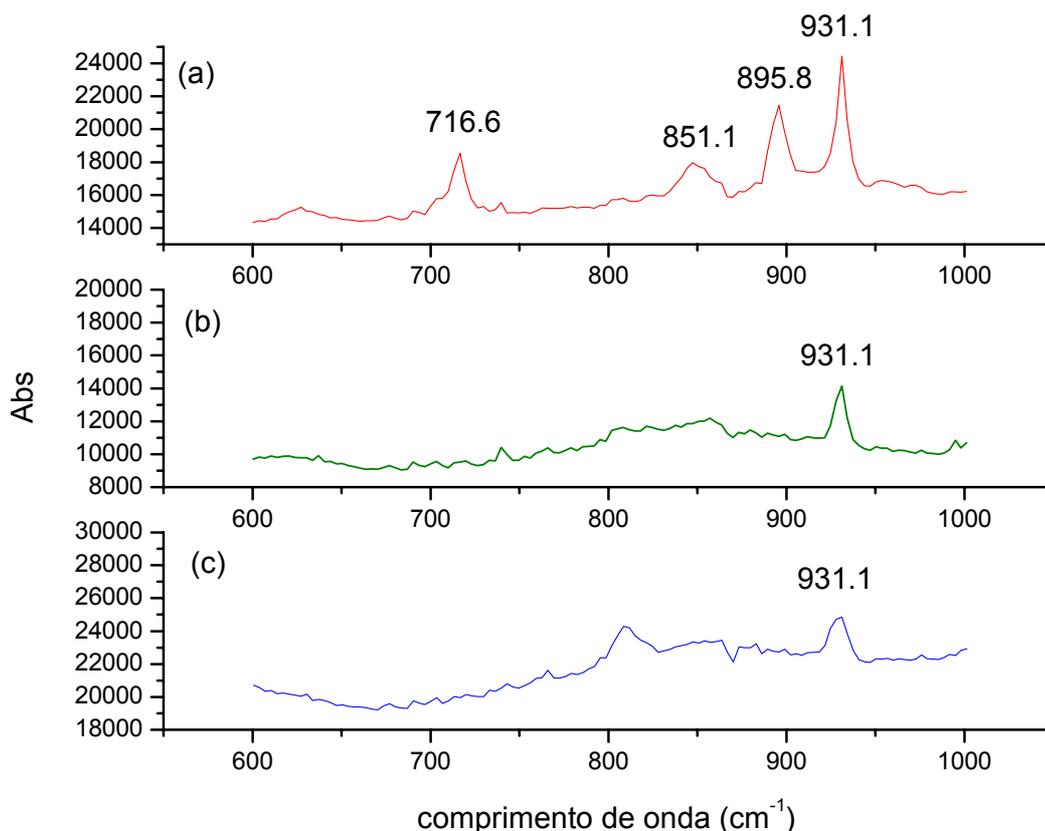


Figura 2. 13. Espectro Raman na região de 600 a 1000 cm^{-1} . (a) IPNE inchada em uma solução de LiClO_4 em EC/PC, (b) IPNSal1 e (c) IPNSal2.

A Figura 2.13 (a) mostra o espectro da IPN dopada com o sal através do seu inchamento na solução de LiClO_4 em EC/PC (1:1). O pico fino em 930 cm^{-1} identifica a presença de íons livres de ClO_4^- . A complexação iônica do polímero é manifestada pela absorção larga em 860 cm^{-1} , este pico é considerado como a vibração do cátion induzida no polímero. Os picos referentes à presença de solvente (ou plastificante), carbonato de etileno e carbonato de propileno, aparecem devido às variações no anel aromático em 717 cm^{-1} e 893 cm^{-1} .

A síntese da IPN foi modificada para que se pudesse comparar a adição do sal de lítio através do inchamento da membrana com o sal adicionado durante a síntese. Para um melhor entendimento do sistema e do

mecanismo de condução iônica dois tipos distintos de materiais foram sintetizados, um somente com sal de lítio (IPNSal1) e outro adicionando o sal com plastificante (IPNSal2), os respectivos espectros estão mostrados na Figura 2.13 (b) e (c). Nos dois espectros a presença de LiClO_4 , na forma de íons livres, é bastante clara devido ao pico em $931,1 \text{ cm}^{-1}$. A ausência dos picos referente ao plastificante na IPNSal2 pode ser explicada pela separação do solvente e da membrana observadas durante a síntese e o processo de cura. Após o processo de inchamento era esperado que a IPNE3 possuísse 10% de sal em sua composição, na síntese das IPNSal1 e IPNSal2 foram utilizados 5% de LiClO_4 . Comparando a intensidade do pico $931,1 \text{ cm}^{-1}$, a concentração de sal da IPNE3 é o dobro da IPNSal1 e três vezes maior que a IPNSal2. A diferença da IPNSal2 pode ser atribuída a perda de sal dissolvido no plastificante.

2.3.2. Análise Térmica

As propriedades térmicas dos eletrólitos de IPN foram avaliadas por DSC. A temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) foram determinadas. As membranas utilizadas como eletrólitos poliméricos possuem um caráter altamente amorfo e uma temperatura de transição vítrea baixa. Conforme discutido no Capítulo 1, um dos componentes da síntese das IPNEs foi o poli(etileno glicol) (PEG). O PEG com massa molecular $1500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PEG1500) e $6000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PEG6000) é um material semicristalino, que possui temperatura de fusão de $46,7^\circ\text{C}$ e $55,0^\circ\text{C}$, respectivamente. As reações de polimerização da IPN foram realizadas acima da temperatura de fusão do PEG, facilitando desordenação das cadeias e quebra dos domínios cristalinos eliminando a cristalinidade da IPN após a cura. Dentre as composições de IPN sintetizadas apenas as IPN7 e IPN8 apresentaram temperatura de fusão. A presença de alguma cristalinidade se deve ao fato destas composições apresentarem um alto teor de PEG6000. O PEG6000 possui cadeias maiores que facilitam a recristalização da cadeia depois da síntese. A IPN apresentou temperatura de

fusão cerca de 10 °C inferior que a do PEG6000, indicando que os domínios cristalinos do PEG na IPN são menores que os do polímero puro.

Na preparação da IPNE foram adicionados LiClO_4 em uma mistura de plastificantes. O plastificante além de dissolver o sal de lítio e auxiliar na condutividade iônica atua também na flexibilidade da cadeia polimérica afetando diretamente a T_g do material. Os polímeros plastificados possuem T_g inferiores a dos polímeros originais, quanto maior a quantidade de plastificante absorvido pelo polímero maior será o deslocamento da T_g . As IPNE7 e IPNE8 absorvem uma grande quantidade de plastificante (superior 200%), o que pode afetar tanto a T_g como a T_m do material. Desta forma foi realizada análise de DSC após o inchamento da IPNE7 em EC/PC (figura 2.14 (b)). Através do termograma é possível observar que a T_g se desloca de -52,2 °C (IPN7) para -102°C (IPNE7). Após o inchamento foi possível perceber uma segunda T_g (-3,2°C) que pode ter sido mascarada no DSC da IPN 7, indicando que provavelmente se trata de um material de duas fases. Outra hipótese para a presença de segunda T_g pode estar relacionada a grande quantidade de plastificantes no material. As transições térmicas destes compostos, PC ($T_g = -108^\circ\text{C}$, $T_m = -50^\circ\text{C}$) e EC ($T_m = -37^\circ\text{C}$), não são muito evidentes quando se encontram no material polimérico e nenhuma T_m foi mostrada pelo DSC, reforçando a hipótese do material polimérico possuir duas fases.

Em relação à cristalinidade do material, a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade são menores após o inchamento na solução de plastificante, a temperatura de fusão foi determinada pelo pequeno pico em 12,1 °C. Tal comportamento indica que o plastificante reduz o tamanho dos domínios cristalinos do material e neste caso a condutividade das IPNEs não deve ser afetada pela cristalinidade do IPN. A Figura 2.14. apresenta o termograma de DSC da IPN7 antes e depois do inchamento em EC/PC (IPNE7).

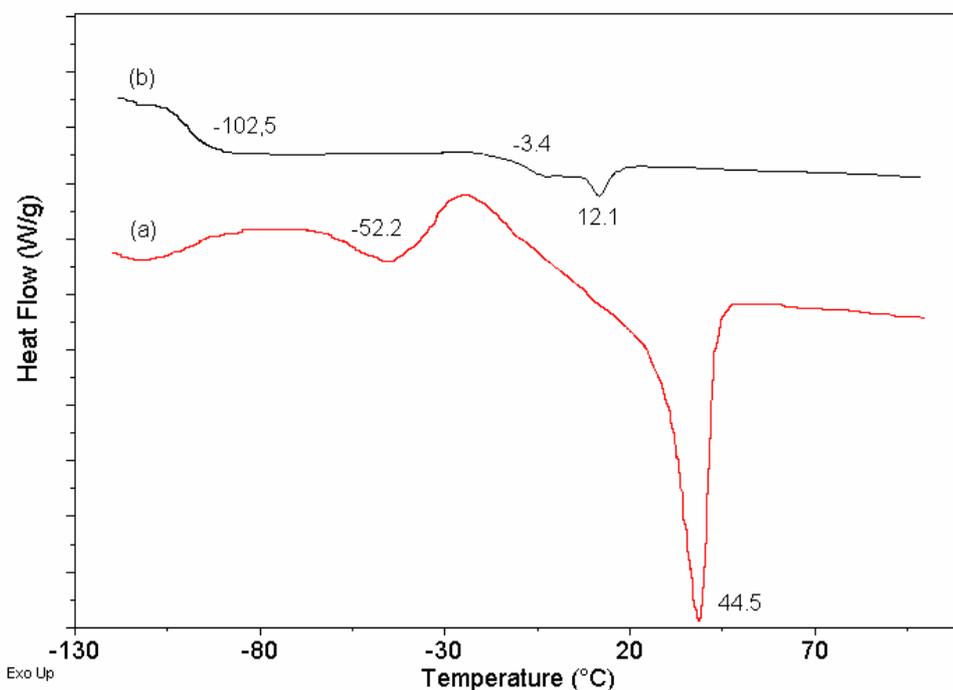


Figura 2. 14. Termogramas de DSC. (a) IPN7 (b) IPNE7.

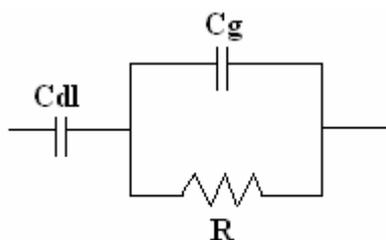
2.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A impedância eletroquímica é uma técnica muito importante na caracterização de eletrólitos sólidos, principalmente para a medida e determinação da condutividade iônica destes materiais. A condutividade, entretanto, não é a única medida que poder ser obtida através da impedância. Esta técnica pode ser usada para determinar a razão de transferência de íons entre eletrodo/eletrólito, resistência na interface dos diferentes domínios e o número de transporte de cátions.

Neste trabalho, a análise de impedância foi aplicada para determinar a condutividade iônica dos eletrólitos sintetizados. As medidas foram realizadas colocando os eletrólitos sólidos entre dois eletrodos de aço inoxidável na forma de sanduíche (método dos eletrodos de bloqueio) com $1,2 \text{ cm}^2$ de área, num intervalo de frequência de $0,1 - 6,5 \times 10^5$ Hz. Foram realizadas análises com os eletrólitos, IPNSa1, IPNSa2 e IPNE3, em temperaturas que variaram de 22 a 74°C . As análises com variação de temperatura forma realizadas

dentro de estufa, após a estabilização do sistema por 3 horas na temperatura desejada.

A determinação da condutividade iônica está correlacionada a determinação da resistência do eletrólito sólido (R), conforme mostra a equação 2.9 (página 81). Desta forma, foi necessário estudar os circuitos equivalentes referentes aos eletrólitos sólidos. Partindo do modelo ideal para um eletrólito sólido foram testados uma série de circuitos equivalentes descritos na literatura a fim de obter a simulação mais adequada para descrever o sistema. Considerando que os eletrólitos poliméricos possuem um comportamento similar e podem ser representados pelo mesmo circuito equivalente, o gráfico de impedância da IPNSa1 (55°C) foi utilizado como padrão para a simulação dos diferentes modelos.



Circuito - modelo 1

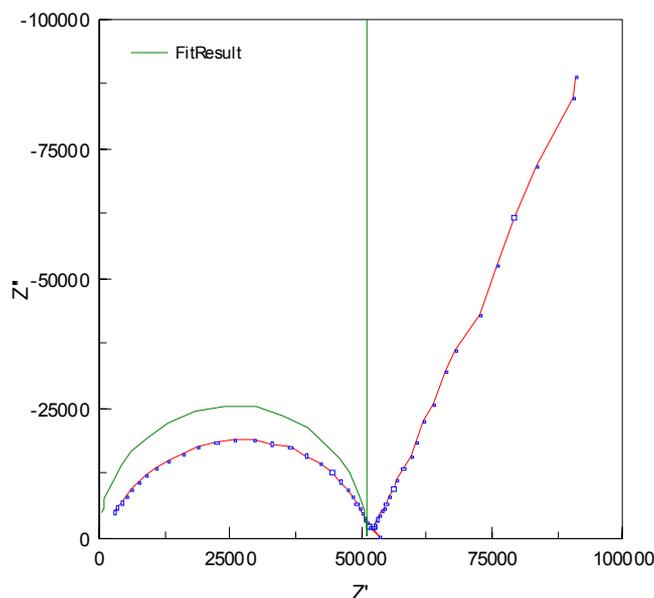
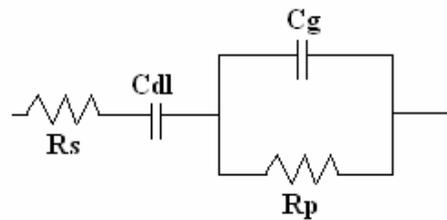


Figura 2. 15. Plano complexo: — eletrólito polimérico de IPNE, — simulação do modelo 1 como circuito equivalente.

O gráfico de impedância apresenta um semicírculo na região de alta frequência e uma reta em baixas frequências (Figura 2.15), o que indica que o modelo 1 não descreve exatamente o comportamento dos eletrólitos poliméricos. Entretanto, existem vários fatores que podem ser apontados como discordância deste modelo quando comparado com a simulação dos dados experimentais. O primeiro deles diz respeito ao valor do gráfico na origem, os valores experimentais mostram que o semicírculo está deslocado em relação à origem dos eixos. Esse deslocamento pode ser ajustado adicionando-se ao circuito uma resistência em série. No modelo 2, a resistência do eletrólito sólido é dividida em duas partes: resistência em série (R_s) e em paralelo (R_p). Uma nova simulação foi realizada conforme mostra a Figura 2.16.



Circuito - Modelo 2

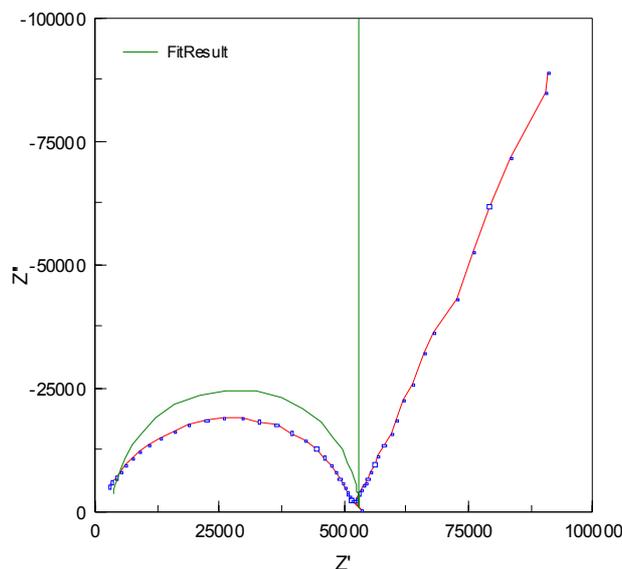


Figura 2. 16. Plano complexo: — eletrólito polimérico de IPNE, — simulação do modelo 2 como circuito equivalente .

O circuito referente ao modelo 2 se ajusta melhor a curva, embora ainda existam diferenças do valor da resistência. Neste caso, a análise dos planos complexos pode ser avaliada utilizando este circuito para determinar a condutividade do eletrólito polimérico através do valor da resistência, R , neste caso, igual à soma dos valores da resistência R_s e R_p . Resultados similares foram também observados por Robin Neat [40], que discute detalhadamente a interpretação física dos elementos que formam os circuitos equivalentes.

A substituição dos elementos capacitivos por elementos de fase constante (CPE) permite ajustar a depressão do semicírculo, substituindo o elemento capacitivo, C_g , pelo CPE1. A inclinação da reta depende da troca do capacitor referente à interface eletrodo/eletrólito pelo elemento de constante de fase CPE2. A Figura 2.17 mostra a influência destes elementos na simulação com os dados experimentais.

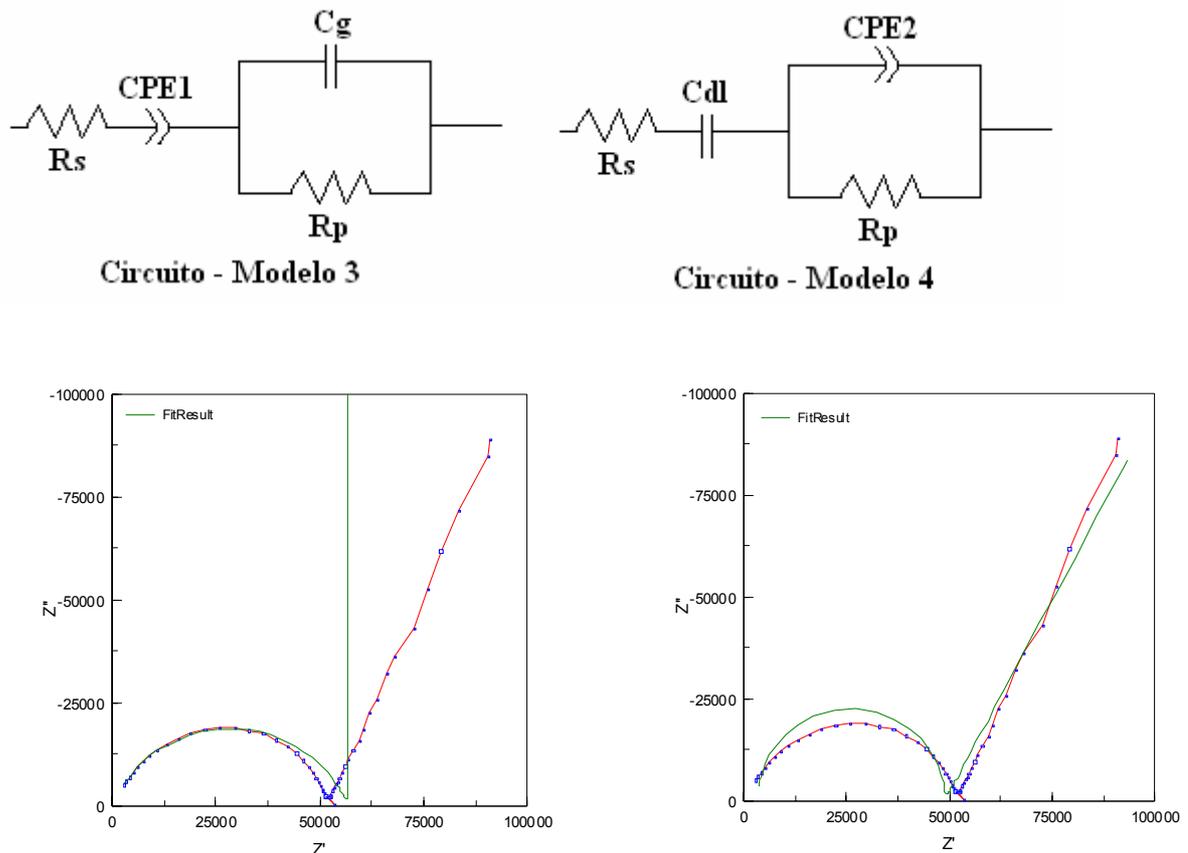
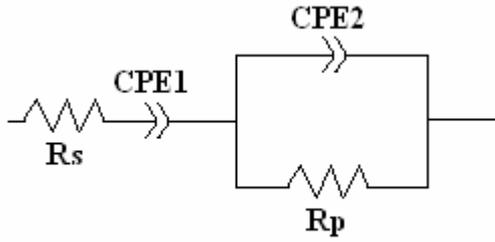


Figura 2. 17. Diferenças do plano complexo dos circuitos equivalentes (a) modelo 3 (b) modelo 4. — eletrólito polimérico de IPNE, — simulação do modelo 3 e modelo 4.

O elemento de fase constante (CPE) representa a impedância da célula eletroquímica, dependente de duas constantes, p e k . A CPE está relacionada com a heterogeneidade na superfície e transporte de fase sólida. A equação 2.9 expressa matematicamente o comportamento de um CPE no plano complexo.

$$Z = \frac{k}{\omega^p} \cos\left(\frac{p\pi}{2}\right) - j \frac{k}{\omega^p} \operatorname{sen}\left(\frac{p\pi}{2}\right) \quad 2.9$$

Em relação ao circuito, os elementos de fase constante são compostos de dois parâmetros constantes, k e p . Quando a constante p assume valor igual a 1 indica que a CPE possui comportamento puramente capacitivo, por outro lado quando o valor de p é e igual a zero representa um resistor puro. No caso de um indutor p assume valores próximos de -1. Quando as contribuições da parte real e imaginária do CPE2 são iguais p assume um valor de 0,5 e a inclinação da reta possui um ângulo de 45°. Este comportamento é conhecido como impedância Warburg sendo normalmente associado à difusão. Embora o CPE possa ser utilizado para substituir qualquer elemento do circuito, neste será usado no lugar de um capacitor nos circuitos equivalentes. Substituindo os dois capacitores no circuito obtém-se um ajuste perfeito dos dados experimentais com o modelo 5 de circuito equivalente (Figura 2.18). A Tabela 2.1 mostra os valores de resistência e dos parâmetros p e k dos CPE da simulação do modelo 5.



Circuito - Modelo 5

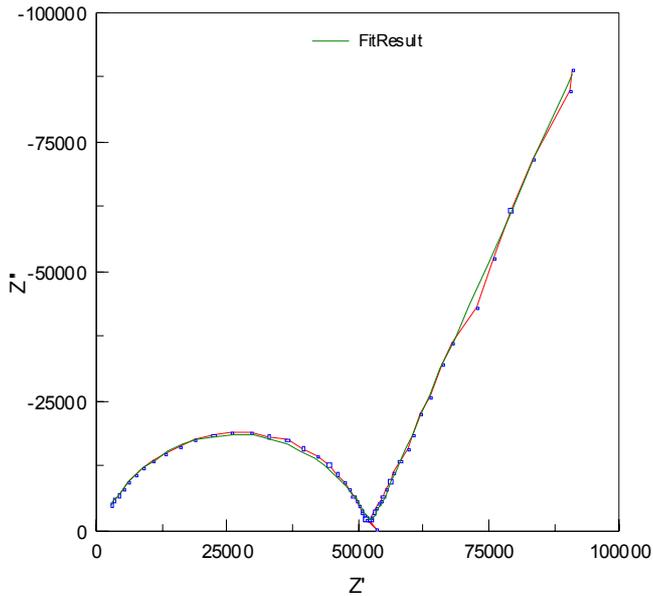


Figura 2. 18. Plano complexo: — eletrólito polimérico de IPNE, — simulação do modelo 5 como circuito equivalente.

Tabela 2.1. Valores de resistência (R_s e R_p) e dos parâmetros p e k dos elementos de constante de fase do modelo 5.

Elemento elétrico	Valor	Erro (%)
R_s	596 Ω	9,72
CPE 1 - p	1,46 E-5	0,52
CPE 1 - k	0,737	0,45
R_p	51685 Ω	0,28
CPE 1 - p	6,25 E-9	2,93
CPE 2 - k	0,792	0,35

Os valores de p dos elementos de fase constante da simulação com o modelo 5, demonstram um comportamento predominantemente capacitivo. O valor da constante p é 0,75 no CPE1 e 0,79 no CPE2.

Análises de impedância da IPNSal1, IPNSal2 e a IPNE3 foram realizadas a diferentes temperaturas para se estudar a relação da temperatura-condutividade nos três eletrólitos sólidos. Para o cálculo da condutividade as resistências foram determinadas a partir dos gráficos de impedância analisados conforme o modelo 5 dos circuitos equivalentes. O aumento da temperatura aumenta a condutividade e conseqüentemente ocorre uma diminuição do valor da resistência do polímero. Este efeito pode ser claramente observado nas Figuras 2.19, 2.20 e 2.21 que ilustram a variação da impedância com a temperatura para a IPNSal1, IPNSal2 e IPNE3 respectivamente.

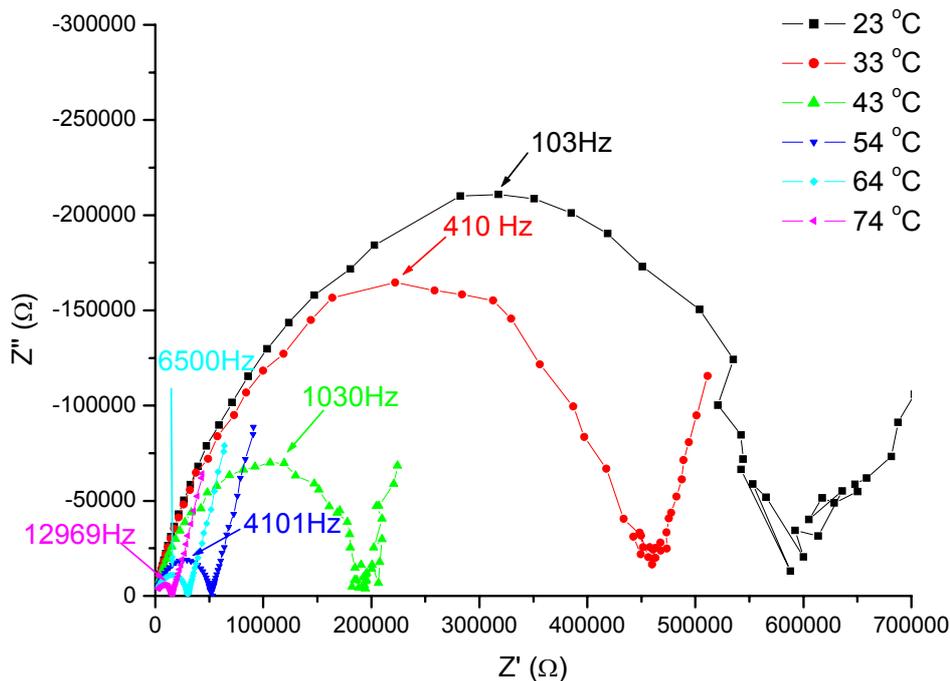


Figura 2. 19. Plano complexo de eletrólito polimérico IPNSal1 em diferentes temperaturas.

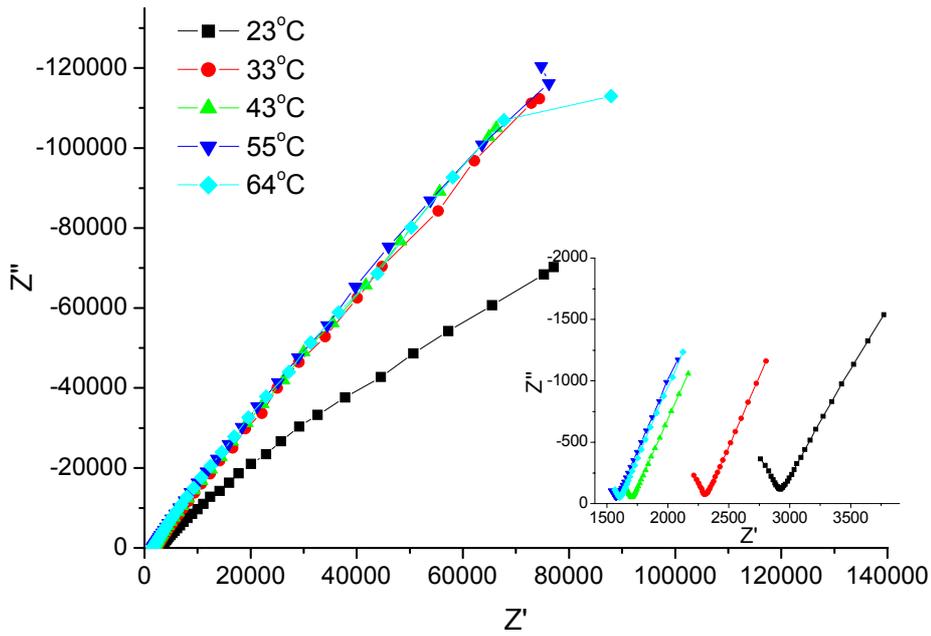


Figura 2. 20. Plano complexo de eletrólito polimérico IPNSal2 em diferentes temperaturas.

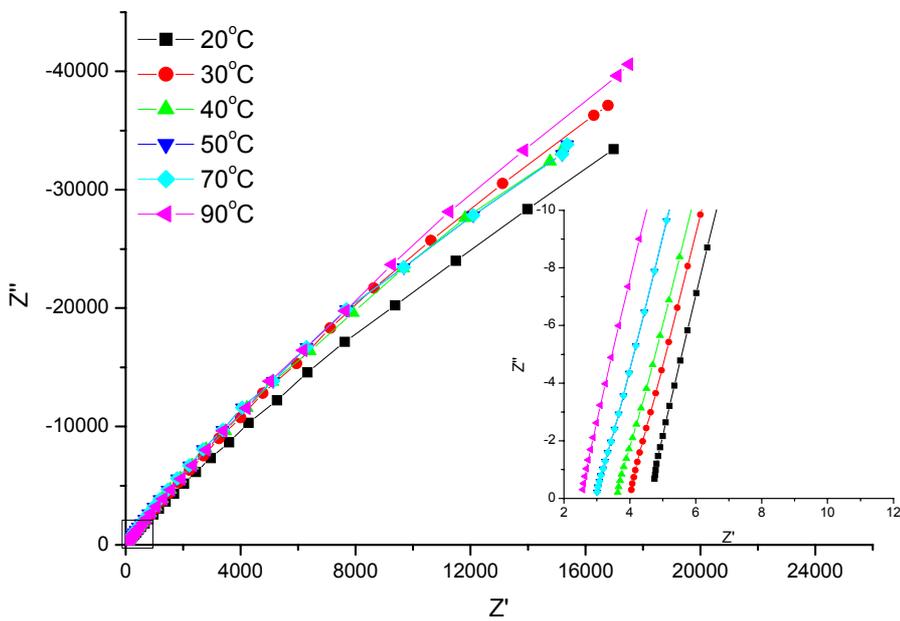


Figura 2. 21. Plano complexo de eletrólito polimérico IPNE3 em diferentes temperaturas.

A elevação da temperatura provoca um aumento na condutividade iônica, que pode ser observado por impedância devido à diminuição da

resistência. Desta forma, observa-se que com o aumento da temperatura o raio do semi-circulo formado em altas frequências diminui significativamente. No caso dos materiais estudados contendo plastificante, IPNSa2 e IPNEs, a condutividade iônica da membrana apresenta valores mais elevados. O plano complexo destes materiais mostra a presença somente de uma reta inclinada, ou seja, ocorre um acoplamento das duas constantes de tempo indicando que o mecanismo de condução iônica ocorre predominante na fase líquida (plastificante). Em relação ao circuito equivalente, a contribuição dos elementos, R_p e CPE_2 , são mínimas indicando que o circuito equivalente pode ser simplificado para uma R_s em série com CPE .

A condutividade (σ) e a temperatura estão relacionadas conforme a equação de Arrhenius.

$$\sigma = A \exp (-E_a/RT) \quad 2.11$$

Os gráficos são feitos relacionando o $\log \sigma$ versus $1/T$. O coeficiente angular da reta é igual a $(-E_a/RT)$, onde E_a é a energia de ativação do processo de difusão e migração, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. Na intersecção com o eixo do y se obtém o valor do \log da constante de proporcionalidade A . A Figura 2.22 mostra a variação da condutividade dos eletrólitos estudados com a temperatura. Em todos os casos, observa-se a validade da equação de Arrhenius.

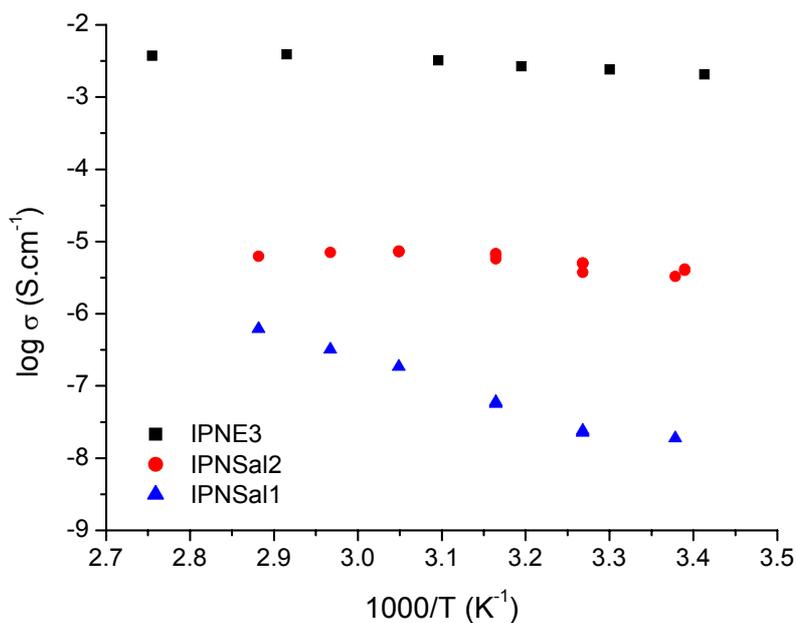


Figura 2. 22. Gráfico de Arrhenius de diferentes eletrólitos poliméricos de IPN.

Embora o eletrólito sólido livre de solvente (IPNSal1) possua uma condutividade baixa a temperatura ambiente (7×10^{-9} S.cm⁻¹), as análises de espectroscopia de Raman e impedância provaram que o sal de lítio foi solvatado pelo polímero. Nesse caso, a mobilidade iônica depende exclusivamente da mobilidade da cadeia dos polímeros. Entretanto, a condutividade iônica medida foi tão baixa quanto a dos primeiros eletrólitos estudados [2,3], o que impossibilita a aplicação do material em dispositivos de armazenamento de energia. Desta forma, existiu a necessidade do uso de plastificantes para aumentar a condutividade iônica. A IPNSal2 ($3,3 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹) possuindo apenas uma pequena quantidade de plastificante na sua composição apresentou condutividade significativamente maior que a IPNSal1.

No caso da IPNE3 o valor de condutividade iônica é bastante elevado, $3,7 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹ na temperatura ambiente. A IPNE3 depois de inchada em EC/PC absorve cerca de 150% em massa de plastificante. O aumento significativo após a utilização de plastificante mostrou que o transporte iônico das IPNEs é governado predominantemente pelo solvente.

Comparação entre as IPNEs

Um estudo similar foi realizado com todas as composições de IPNE sintetizadas. A Tabela 2.2. mostra os valores de condutividade na temperatura ambiente, bem como as variáveis de síntese estudadas e a Figura 2.23 o gráfico de Arrhenius das IPNEs.

Tabela 2. 2.Valores de transições térmicas, inchamento e condutividade iônica (σ) das IPNE.

IPNE	PEG (g/mol)	PEG (%)	PMMA (%)	T _g (°C)	T _m (°C)	Inchamento (%)	10 ³ x σ ^(a) (S.cm ⁻¹)
1	1500	20	30	-23,8	-	35	0,074
2	1500	20	50	-25,5	-	40	1,3
3	1500	50	30	-35,9	-	180	2,4
4	1500	50	50	-40,1	-	170	2,4
5	6000	20	30	-9,6	-	2	-
6	6000	20	50	-27,6	-	32	0,2
7	6000	50	30	-54,5	44,8	210	5,5
8	6000	50	50	-50,1	43,5	255	3,2

(a) medida a 30°C

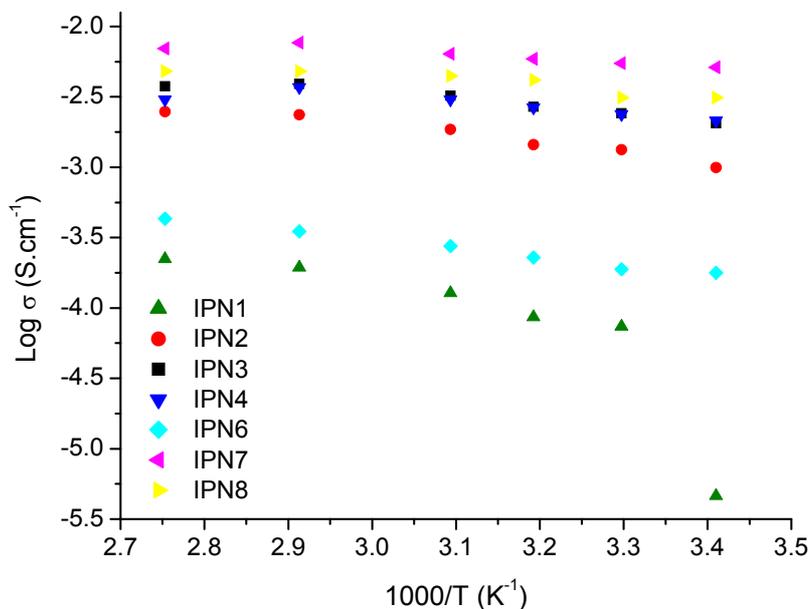


Figura 2. 23.Gráfico de Arrhenius de diferentes composições de IPNE.

A relação entre condutividade e temperatura obedece à equação de Arrhenius em todos os casos. Comparando as membranas de IPNEs, as membranas com maior quantidade de PEG na composição possuem maior condutividade iônica. Cabe salientar que estes materiais possuem também uma quantidade de plastificante cerca de 5 vezes mais elevada quando comparada aos materiais preparados com 30% PEG.

Um comportamento comum no gráfico de Arrhenius dos eletrólitos poliméricos é a presença de duas retas separadas por uma descontinuidade. Este comportamento pode ser explicado devido à passagem do material rígido para um semi-rígido com o aquecimento, ou seja, os domínios cristalinos são destruídos com o aumento da temperatura passando para uma fase amorfa. Tal comportamento não foi observado nas IPNE7 e IPNE8, que apresentam alta condutividade e nenhuma descontinuidade na reta, indicando que os domínios cristalinos foram em sua maioria destruídos após o inchamento em EC/PC. As análises térmicas realizadas antes e após o inchamento destes materiais confirmaram os resultados de condutividade-temperatura.

No caso da IPNE1, membrana amorfa é possível se observar uma descontinuidade na curva em torno da temperatura ambiente. Neste caso, outros processos físicos podem explicar o aparecimento de uma descontinuidade no gráfico. Uma hipótese a ser considerada é que a elevação da temperatura fornece energia suficiente para romper a barreira da energia de ativação da condutividade iônica. A temperatura na qual a corrente iônica passa a ser mais efetiva, para a IPNE1, esta temperatura deve ficar dentro do intervalo de 25 – 35°C, superior as demais IPNE.

2.3.4. IPN versus eletrólitos poliméricos comerciais

Os três eletrólitos sólidos (IPNE , PU385 e PVdF-HFP) foram avaliados por impedância eletroquímica e a condutividade dos filmes foi comparada no intervalo de temperaturas entre 20°C e 90°C. A Figura 2.24 mostra o gráfico de Arrhenius para eletrólitos poliméricos. Comparando os eletrólitos com a

mesma quantidade de plastificante (150% m/m) a IPNE possui o maior valor de condutividade na temperatura ambiente, $2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. A condutividade dos dois eletrólitos comerciais, PU385 e PVdF-HFP, são similares e inferior a condutividade da IPNE. Os resultados estão de acordo com resultados da literatura, onde tais materiais exibem alta condutividade com teores elevados de plastificante [45,46]. Analisando o efeito do plastificante nos filmes de PU385 é possível observar que a condutividade na temperatura ambiente aumenta dez vezes, de $8 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ para $8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, para a poliuretana com 150% e 400% de plastificante, respectivamente. O efeito do plastificante na condutividade de eletrólitos géis tem sido estudado por vários pesquisadores usando diferentes polímeros [16,47-50].

A alta condutividade a temperatura ambiente utilizando uma quantidade razoável de plastificante prova que a IPNE pode ser utilizada como um eletrólito polimérico. Cabe ainda destacar que o material possui boas propriedades adesivas, devido à presença do copolímero de poliuretana. Além disso, a síntese é relativamente simples e o custo final do produto é baixo, principalmente quando se compara com as membranas comerciais presentes no mercado (polímeros fluorados). Todas estas características fazem dos filmes de IPNE ótimos candidatos para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

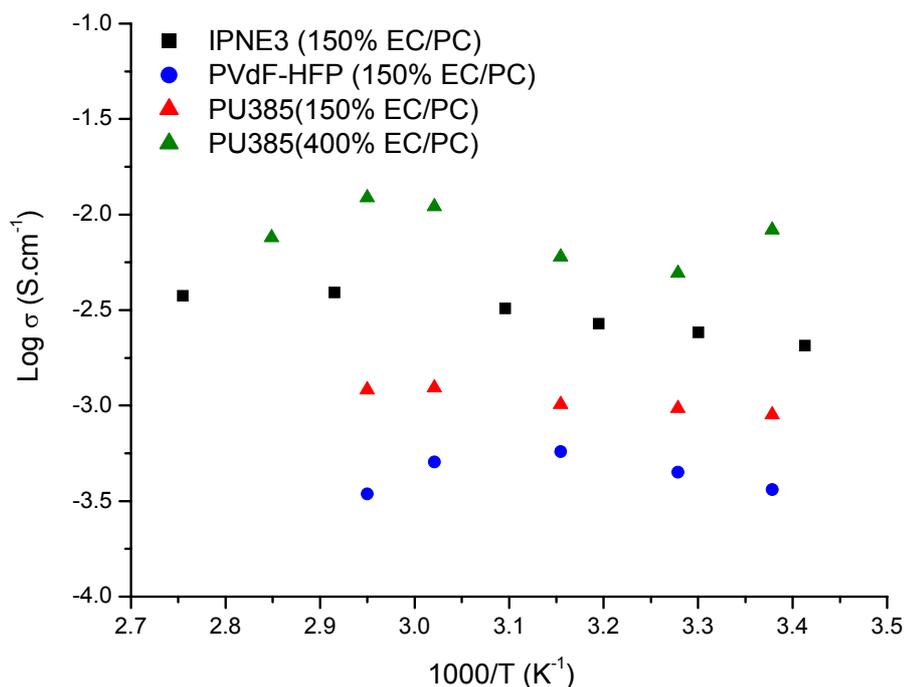


Figura 2. 24. Gráfico de Arrhenius para diferentes eletrólitos com 150% de plastificante: ■ IPNE3, ● PVdF-HFP, ▼ PU385 e ▲ PU385 (400%EC/PC) .

A caracterização das IPNEs como eletrólitos poliméricos foi realizada basicamente através das análises de impedância eletroquímica. No próximo capítulo está discutida a aplicação destes eletrólitos poliméricos em células capacitivas e também a caracterização por carga e descarga, impedância eletroquímica e voltametria cíclica.

2.4. CONCLUSÕES

A espectroscopia Raman possibilita a identificação das interações entre o sal de lítio com o polímero bem como a forma com que o sal está disperso no material polimérico, se na forma de íons livres ou agrupados. A presença de plastificante no polímero foi observada pelos picos em 717 cm^{-1} e 893 cm^{-1} , referentes ao anel aromático do carbonato de etileno e carbonato de propileno.

A IPN sintetizada com LiClO_4 na ausência de plastificante, IPNSal1, apresenta um valor de condutividade iônica muito baixa à temperatura ambiente (10^{-7} S.cm^{-1}). Observou-se que a presença de plastificante aumenta significativamente a condutividade na temperatura ambiente, inclusive da IPNSal2 onde somente uma pequena parte do plastificante permaneceu na membrana após a cura, devido à separação de fase entre a IPN e o plastificante durante a síntese. No caso das IPNEs, a condutividade apresentou valores da ordem de $10^{-3} - 10^{-4}\text{ S.cm}^{-1}$, valores necessários para aplicações comerciais. Tal fato indica que o plastificante exerce uma grande influência no transporte iônico deste material, da mesma forma com que ocorre nos eletrólitos géis.

As análises de DSC e condutividade iônica mostraram que a cristalinidade existente em algumas composições das IPNs desaparece após o inchamento com plastificante.

Dentre os modelos de circuito equivalente testados por simulação, o modelo 5 foi o que melhor representou o comportamento curva de impedância eletroquímica da IPN/ LiClO_4 . A condutividade iônica segue a lei de Arrhenius tanto no caso das IPNSal1 e IPNSal2 quanto na série de IPNEs estudadas.

Comparando a condutividade iônica da série de IPNE e eletrólitos géis comerciais (PVdF-HFP e poliuretana Bayer 385), as IPNEs apresentaram condutividade iônica mais elevada. Desta forma, pode-se afirmar que as IPNE sintetizadas apresentam um grande potencial para aplicação como

eletrólito polimérico. Além da elevada condutividade a temperatura ambiente, destacam-se ainda como vantagens deste sistema, a facilidade da síntese, a boa adesividade e o baixo custo do produto final.

2.5. REFERÊNCIAS

1. F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolyte: Fundamentals and technological applications*, CVH Publishers, Inc., Cambridge, (1991).
2. D. E. Fenton, J. M. Parker e P. V. Wright, *Polymer*, 14 (1973) p. 589.
3. P. V. Wright, *Br. Polymer J.*, 7 (1975) p. 319-327.
4. M. B. Armand, J. M. Chabagno e M. J. Duclot. in *Second International Conference on Solid Electrolytes* St. Andrews, Scotland, (1978).
5. S. D. Druger, Mechanism and Temperature-Dependence of Polymer Electrolyte Conductivity in Terms of Dynamic Disorder, *Journal of Chemical Physics*, 95 (1991) p. 2169-2177.
6. Y. G. Andreev e P. G. Bruce, Polymer electrolyte structure and its implications, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) p. 1417-1423.
7. T. T. Cheng e T. C. Wen, Novel water-borne polyurethane based electrolytes for lithium batteries - (I) tailor-made polymer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 459 (1998) p. 99-110.
8. Y. T. Cheng e T. C. Wen, Novel waterborne polyurethane based electrolytes for lithium batteries - (II) the effect of adding LiCF₃SO₃-PC, *Solid State Ionics*, 107 (1998) p. 161-171.
9. M. Morita, H. Tanaka, M. Ishikawa e Y. Matsuda, Effects of crown ethers on the electrochemical properties of polymeric solid electrolytes consisting of poly(ethylene oxide)-grafted poly(methylmethacrylates), *Solid State Ionics*, 86-8 (1996) p. 401-405.
10. H. Derand, B. Wesslen e B. E. Mellander, Anionic Graft-Copolymers Containing Poly(Ethylene Oxide), *Electrochimica Acta*, 40 (1995) p. 2413-2416.
11. F. J. Hua e E. Ruckenstein, Water-soluble conducting poly(ethylene oxide)-grafted polydiphenylamine synthesis through a "graft onto" process, *Macromolecules*, 36 (2003) p. 9971-9978.
12. D. R. Mcfarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin e M. Forsyth, High conductivity molten salts based on the imide ion, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) p. 1271-1278.
13. M. C. Borghini, M. Mastragostino e A. Zanelli, Reliability of lithium batteries with crosslinked polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) p. 2369-2373.
14. M. L. Digar, S. L. Hung, T. C. Wen e A. Gopalan, Studies on cross-linked polyurethane acrylate-based electrolyte consisting of reactive vinyl/divinyl diluents, *Polymer*, 43 (2002) p. 1615-1622.

15. L. Albertin, P. Stagnaro, C. Coutterez, J. F. Le Nest e A. Gandini, A novel approach to crosslinked polymer electrolytes based on polyethers: network formation via photochemistry, *Polymer*, 39 (1998) p. 6187-6189.
16. R. Idris, M. D. Glasse, G. R. J. Latham, R. G. Linford e W. S. Schindwein, Polymer electrolytes based on modified natural rubber for use in rechargeable lithium batteries, *Journal of Power Sources*, 94 (2001) p. 206-211.
17. T. C. Wen e W. C. Chen, Gelled composite electrolyte comprising thermoplastic polyurethane and poly(ethylene oxide) for lithium batteries, *Journal of Power Sources*, 92 (2001) p. 139-148.
18. Y. L. Du e T. C. Wen, The feasibility study of composite electrolytes comprising thermoplastic polyurethane and poly(ethylene oxide), *Materials Chemistry and Physics*, 71 (2001) p. 62-69.
19. M. Andrei e M. Soprani, Methacryl-terminated macromers by living polymerization as precursors of IPN polymer electrolytes, *Polymer*, 39 (1998) p. 7041-7047.
20. H. Q. Xie, X. D. Huang e G. G. Wang, Eletronic-ionic conducting interpenetrating polymer networks based on (castor oil-polyethylene glycol) polyurethane and poly(vinyl pyridine), *European Polymer Journal*, 30 (1994) p. 1227-1230.
21. X. Hou e K. S. Siow, *Polymer*, 42 (2001) p. 4181.
22. C. A. Vincent e B. Scrosati, *Modern Batteries*, Arnold, London UK, (1997).
23. F. M. Gray, *Polymer Electrolytes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1997).
24. C. Berthier, Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts - poly(ethylene oxide) adducts, *Solid State Ionics*, 11 (1983) p. 91-95.
25. P. G. Bruce, Ion Association in Polymer Electrolytes - Transport and Materials Optimization, *Synthetic Metals*, 45 (1991) p. 267-278.
26. P. G. Bruce, S. A. Campbell, P. Lightfoot e M. A. Mehta, Polymer Electrolytes - Structure and Electrode Processes, *Solid State Ionics*, 78 (1995) p. 191-198.
27. P. G. Bruce, Structure and Electrochemistry of Polymer Electrolytes, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) p. 2077-2085.
28. R. Frech, S. Chintapalli, P. G. Bruce e C. A. Vincent, Structure of an amorphous polymer electrolyte, poly(ethylene oxide)(3): LiCF₃SO₃, *Chemical Communications* (1997) p. 157-158.

29. J. B. Thomson, P. Lightfoot e P. G. Bruce, Structure of polymer electrolytes: The crystal structure of poly(ethylene oxide)(4):RbSCN, *Solid State Ionics*, 85 (1996) p. 203-208.
30. L. J. M. Sawers, D. P. Tunstall e P. G. Bruce, An NMR investigation of the formation of the crystalline complex (PEO)(3)NaClO₄, *Solid State Ionics*, 107 (1998) p. 13-23.
31. G. S. Macglashan, Y. G. Andreev e P. G. Bruce, Structure of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)(6): LiAsF₆, *Nature*, 398 (1999) p. 792-794.
32. Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. P. Tunstall e P. G. Bruce, Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes, *Nature*, 412 (2001) p. 520-523.
33. Z. Gadjourova, D. M. Marero, K. H. Andersen, Y. G. Andreev e P. G. Bruce, Structures of the polymer electrolyte complexes PEO₆ : LiXF₆ (X = P, Sb), determined from neutron powder diffraction data, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) p. 1282-1285.
34. K. Miyatake, N. Asano e M. Watanabe, Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides containing 1,5-naphthylene moieties, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 41 (2003) p. 3901-3907.
35. K. Miyatake, H. Zhou, T. Matsuo, H. Uchida e M. Watanabe, Proton conductive polyimide electrolytes containing trifluoromethyl groups: Synthesis, properties, and DMFC performance, *Macromolecules*, 37 (2004) p. 4961-4966.
36. M. K. Rahman, G. Aiba, A. B. Susan, Y. Sasaya, K. Ota e M. Watanabe, Synthesis, characterization, and copolymerization of a series of novel acid monomers based on sulfonimides for proton conducting membranes, *Macromolecules*, 37 (2004) p. 5572-5577.
37. L. M. Torell, P. Jacobsson, D. Sidebottom e G. Petersen, The Importance of Ion Polymer Cross-Links in Polymer Electrolytes, *Solid State Ionics*, 53-6 (1992) p. 1037-1043.
38. D. Ostrovskii, L. M. Torell, G. B. Appetecchi e B. Scrosati, An electrochemical and Raman spectroscopical study of gel polymer electrolytes for lithium batteries, *Solid State Ionics*, 106 (1998) p. 19-24.
39. C. A. Furtado, G. G. Silva, J. C. Machado, M. A. Pimenta e R. A. Silva, Study of correlations between microstructure and conductivity in a thermoplastic polyurethane electrolyte, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) p. 7102-7110.
40. R. J. Neat. Leicester Polytechnic, Leicester, 1988, p 220.
41. R. A. Silva, G. G. Silva e M. A. Pimenta, Micro-Raman study of poly(ethylene glycol) electrolytes near phase segregation compositions, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) p. 1687-1694.

42. C. Svanberg, J. Adebahr, R. Bergman, L. Borjesson, B. Scrosati e P. Jacobsson, Polymer concentration dependence of the dynamics in gel electrolytes, *Solid State Ionics*, 136 (2000) p. 1147-1152.
43. A. Brodin, B. Mattsson, K. Nilsson, L. M. Torell e J. Hamara, Ionic configurations in PEO based electrolytes endcapped by CH₃-, OH- and SO₃-groups, *Solid State Ionics*, 85 (1996) p. 111-120.
44. S. Yoon, K. Ichikawa, W. J. Macknight e S. L. Hsu, Fourier-Transform Raman-Spectroscopic Study of a Poly(Propylene Oxide)-Based Model Network Electrolyte, *Macromolecules*, 28 (1995) p. 5063-5068.
45. P. Periasamy, K. Tatsumi, M. Shikano, T. Fujieda, T. Sakai, Y. Saito, M. Mizuhata, A. Kajinami e S. Deki, An electrochemical investigation on polyvinylidene fluoride- based gel polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, 126 (1999) p. 285-292.
46. R. J. Latham, S. E. Rowlands e W. S. Schindwein, Supercapacitors using polymer electrolytes based on poly(urethane), *Solid State Ionics*, 147 (2002) p. 243-248.
47. B. Scrosati, *Applications of Electroactive Polymers*, Clapman and Hall, London, (1993).
48. M. Kovac, M. Gaberscek e S. Pejovnik, Influence of humidity on microstructure and electrical characteristics of (PEO-plasticiser)(n)LiAl(SO₃Cl)(4) polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, 131 (2000) p. 323-327.
49. R. J. Latham, R. G. Linford, R. A. J. Pynenburg e W. S. Schindwein, Plasticizer-Induced Local-Structure in Polymer Electrolytes, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 89 (1993) p. 349-354.
50. A. G. Bishop, D. R. Macfarlane, D. Mcnaughton e M. Forsyth, Triflate ion association in plasticized polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, 85 (1996) p. 129-135.

CAPÍTULO 3

SUPERCAPACITORES

Revisão Bibliográfica	108
Materiais e Métodos	121
Resultados e Discussão	127
Conclusões	156
Referências	157

3.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.1. Introdução

Este capítulo destina-se a discussão sobre a aplicação de eletrólitos poliméricos em supercapacitores. A revisão bibliográfica apresenta a teoria relacionada à eletroquímica de supercapacitores, assim como a sua classificação conforme o mecanismo de transferência de carga: capacitores redox ou capacitores eletroquímico de camada dupla (EDLC).

Os filmes de IPNE com diferentes composições foram testados em células capacitivas do tipo redox utilizando eletrodos de polipirrol. A partir deste estudo, a melhor membrana de IPNE foi testada em capacitores de dupla camada com eletrodos de carbono impresso, desenvolvidos na Universidade de Loughborough em colaboração com o grupo liderado pelo Professor Fletcher. Esta colaboração resultou no desenvolvimento de um protótipo comercial de célula capacitiva.

3.1.2. Supercapacitores

Dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores, consistem em uma área de potencial aplicação de eletrólitos poliméricos sólidos. Supercapacitores são dispositivos eletroquímicos que armazenam energia que pode ser liberada rapidamente sob forma de 'picos'. A configuração de uma célula capacitiva é semelhante à de uma bateria e consiste de um eletrólito entre dois eletrodos (Figura 3.1). Ao contrário das baterias, nos supercapacitores não ocorre transferência de elétrons entre eletrodo e o eletrólito. Neste caso, o mecanismo é eletrostático e a transferência de carga ocorre somente na interface eletrodo/eletrólito. Tabela 3.1 faz um paralelo entre as características de uma bateria e um supercapacitor. Um bom supercapacitor deve apresentar as seguintes características: baixa densidade de energia ($10\text{-}30\text{ W h kg}^{-1}$), alta densidade de potência ($200\text{-}500\text{ W kg}^{-1}$) e alto número de ciclos (>10000 ciclos) [1,2].

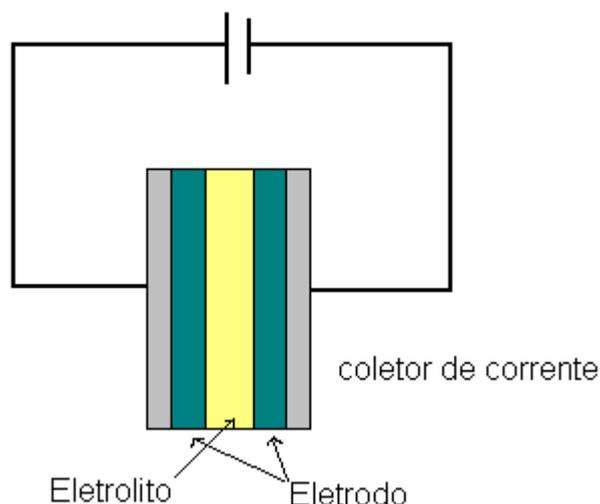


Figura 3. 1. Representação esquemática de uma célula capacitiva.

Tabela 3. 1. Diferenças entre baterias e supercapacitores [1]

Supercapacitor	Bateria
Produz picos de energia	Opera em regime contínuo de baixa energia
Troca de elétrons ocorre somente na região da interface	Troca de elétrons entre eletrodo/eletrólito
Baixa densidade de energia (10-30 W.h.kg ⁻¹)	Alta densidade de energia (80-100 W.h.kg ⁻¹)
Alta densidade de potência (200-500 W.kg ⁻¹)	Baixa densidade de potência (50-200 W.kg ⁻¹)
Longo ciclo de vida (10,000)	Baixo ciclo de vida (500)

Os supercapacitores podem ser divididos em duas classes que diferem segundo o mecanismo de armazenamento de carga. Nos capacitores eletroquímicos de camada dupla (EDLC) o mecanismo de armazenamento de carga é de natureza eletrostática e os eletrodos usados são, na maioria dos casos, de carbono ativado com alta área superficial [3-9]. No caso dos capacitores redox, a rápida reação de transferência de carga gera o que se chama pseudo capacitância [10-14].

A Tabela 3.2 mostra alguns exemplos de resultados encontrados na literatura para supercapacitores redox, eletroquímicos de dupla camada e híbridos utilizando diferentes tipos de eletrodos.

Tabela 3. 2. Alguns exemplos de supercapacitores encontrados na literatura

	Eletrodo	Eletrólito	Voltagem	Capacitância	Ref.
D u p l a c a m a d a	Compósito de Carbono ativado	Líquido	0 a 2,3V	100 F/g	[15]
	Fibra de carbono	Líquido	-0,2 a 0,8V	80 F/g	[16]
	Compósito de Carbono ativado	Sólido Gel polimérico	0 a 2,5V	140 F/g	[5]
	Fibra de carbono	Sólido Gel polimérico	0 a 3,0V	1-2 mF/cm ²	[3]
	Fibra de carbono	Sólido Gel polimérico	0,2 a 0,8 V	150 F/g	[17]
H í b r i d o	Compósito de carbono com PANi	Líquido	0 a 0,8V	95 -160F/g	[18]
	Nanotubos de carbono com RuO	Líquido		80 F/g	[19]
	pDTT em folha de carbono	Líquido	0 a 3,0V	80 F/g	[20]
	Carbono com fosfomolibidênico	Sólido Gel polimérico	0 a 0,8V	35 mF/cm ²	[21]
	Compósito de carbono, SEEK, Teflon e PANi	Sólido Gel polimérico	0,1 a 1,0V	28 F/g	[11]
R e d o x	p-DTT	Líquido(PC) Sólido(POE)	0 a 3,0V	25 mF/cm ² 35 mF/cm ² (5 - 7 F/g)	[10]
	PPy/PPy PPy/pMeT pDTT/pDTT p- PANi	Líquido	0 a 1,2V	70 mF/cm ²	[11]
		Sólido Gel polimérico	0,05 a 1,0V	80 F/g	[22]
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ Polythiophene	Sólido Gel polimérico	3,5 a 4,5 V	<100 F/g	[23]
	PPy/pMeT	Sólido Gel polimérico	0 a 0,8V	8-15 mF/cm ²	[14]
	PPy/PAni	Sólido Gel polimérico	0 a 1,2V	25 mF/cm ²	[12]
	PPy/PPy	Sólido Gel polimérico	0 a 1,0V	1.5-5 mF/cm ² 40-84 F/g	[13]

Analisando a Tabela 3.2 observa-se que de uma maneira geral a janela eletroquímica varia de 0 – 2 V, chegando a 3V no caso dos eletrodos de carbono. Os capacitores redox possuem uma janela eletroquímica mais limitada devido aos processos de oxidação que o eletrodo pode sofrer em determinados potenciais. Os valores de capacitância chegam a 150 F.g^{-1} , inclusive para capacitores de carbono. Entretanto, nem todas as células apresentam valores tão elevados de capacitância. Capacitores com capacitância de 10 F.g^{-1} já podem ser considerados supercapacitores.

3.1.3. Capacitores Redox

Os capacitores do tipo redox apresentam armazenamento de carga similar ao das baterias secundárias. Neste caso, os capacitores são governados pela pseudo-capacitância, onde a maioria da carga é transferida na superfície ou perto da superfície do material sólido. As interações entre eletrodo e eletrólito envolvem reações faradaicas, que na maioria dos casos podem ser descritas como reações de transferência de carga. A transferência de carga nestas reações é dependente da voltagem resultante da pseudo-capacitância ($C_{\phi} = dq/dv$). Três tipos de processos eletroquímicos ocorrem nos supercapacitores utilizando a pseudo-capacitância [2].

- Adsorção dos íons da superfície do eletrólito;
- Reações redox envolvendo íons do eletrólito;
- Dopagem e dedopagem do polímero eletroativo no eletrodo.

Os dois primeiros processos são basicamente de superfície e altamente dependentes da área superficial do eletrodo. O terceiro processo, que envolve material polimérico condutor, é um processo de massa e a capacitância específica do material não depende exclusivamente da área da superfície, embora seja necessário uma área relativamente alta, contendo micro poros para que ocorra a distribuição dos íons do eletrólito na célula. Neste caso, os eletrodos devem ter uma alta condutividade eletrônica para distribuir e coletar a corrente elétrica.

Os eletrodos utilizados em capacitores redox podem ser óxidos metálicos ou polímeros condutores. Os óxidos de rutênio são responsáveis pela produção de excelentes supercapacitores, entretanto o custo deste material é

muito elevado. O uso de polímeros condutores pode ser uma excelente opção para a fabricação de supercapacitores. Estes são materiais leves e capazes de produzir dispositivos comerciais totalmente poliméricos quando utilizados em combinação com eletrólitos feitos de polímero ionicamente condutor.

Polímeros condutores

Os polímeros condutores foram descobertos por Shirakawa, MacDiarmid e Heeger na década de 70 [24]. A presença de ligações duplas conjugadas é uma propriedade importante dos polímeros condutores, entretanto só a presença de ligações duplas não é o suficiente para proporcionar condutividade elétrica é necessário ainda que o polímero seja dopado. O processo de dopagem consiste na retirada ou adição de elétrons do polímero. O processo de retirada de elétrons do polímero, ou seja, dopagem oxidativa resulta em polímeros p-dopados. Neste caso, o mecanismo de condução ocorre devido aos espaços vazios presentes na matriz do polímero onde os elétrons se deslocam produzindo corrente elétrica. Por outro lado, a dopagem por redução ocorre quando elétrons são adicionados ao polímero dando origem aos polímeros n-dopados.

Os capacitores redox podem ser divididos em três tipos conforme foi descrito por Rudge *et al.*[25], mostrados esquematicamente na Figura 3.2:

Tipo I: Simétrico: os dois eletrodos são idênticos, ou seja, feitos do mesmo polímero condutor na forma p-dopada. Neste caso, o processo de carga faz com que o eletrodo positivo adquira um alto estado de oxidação e o eletrodo negativo um baixo estado p-dopado, gerando então a pseudo-capacitância.

Tipo II: Assimétrico: os eletrodos são feitos com polímeros diferentes, entretanto ambos encontram-se na forma p-dopada. Este tipo de capacitor pode ser carregado usando voltagens mais elevadas devido à diferença no intervalo de potencial existente entre os dois tipos de polímero condutor.

Tipo III: Simétrico: os eletrodo possuem uma forma de dopagem diferente, um p-dopado e outro n-dopado. Os supercapacitores feitos com este tipo de eletrodo são os mais promissores dentro dos capacitores *redox*, principalmente no que diz respeito à densidade de energia e densidade de potência. A maior restrição deste tipo de capacitor é a dificuldade de obter polímeros n-dopados que sejam estáveis. O polipirrol, por exemplo, não pode assumir a forma n-dopada devido à incompatibilidade entre as cargas negativas e a estabilidade do polímero.

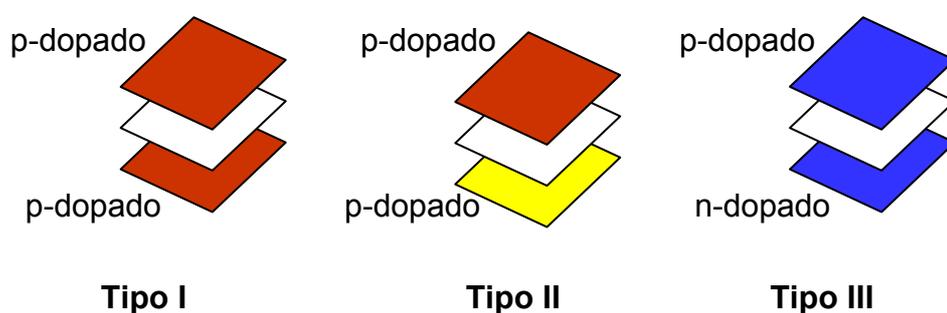


Figura 3. 2. Representação esquemáticas das células capacitivas redox do tipo I, II e III.

Os polímeros condutores são materiais interessantes para serem aplicados em supercapacitores redox. Algumas das vantagens da utilização deste tipo de material são: rápida dopagem do material, alta densidade de carga, facilidade da síntese e o baixo custo, principalmente quando comparado aos óxidos metálicos [11].

Polipirrol (PPy)

Baseado no modelo das ligações duplas conjugadas do poli(acetileno), diversos polímeros condutores foram desenvolvidos. Estudos de novos materiais envolvem desde a preparação do monômero até o método mais apropriado de polimerização. Dentre os diversos tipos de polímeros condutores o polipirrol é um dos mais estudados devido à facilidade de oxidar o monômero tanto em eletrólitos aquosos quanto orgânicos. Polipirrol é relativamente estável, possui boas propriedades redox e uma alta condutividade elétrica [26], apresentando um grande potencial para a aplicação como eletrodo em baterias, supercapacitores, sensores eletroquímicos, tecidos condutores entre outras [27-29].

Embora o mecanismo de polimerização ainda não esteja totalmente esclarecido, o entendimento do mecanismo de eletrodeposição é muito importante para um melhor controle das propriedades do polímero. O mecanismo de polimerização é complexo principalmente devido à insolubilidade do polímero e a dificuldade de acompanhar o crescimento da cadeia na interface eletrodo/eletrólito. Muitas pesquisas têm sido realizadas no sentido de elucidar o mecanismo utilizando diversas técnicas de caracterização e métodos eletro-analíticos e mecanismos diferentes foram propostos. Dentre estes mecanismos, o proposto por Diaz *et al* [30] ainda é o mais citado e pode ser resumido no esquema mostrado na Figura 3.3.

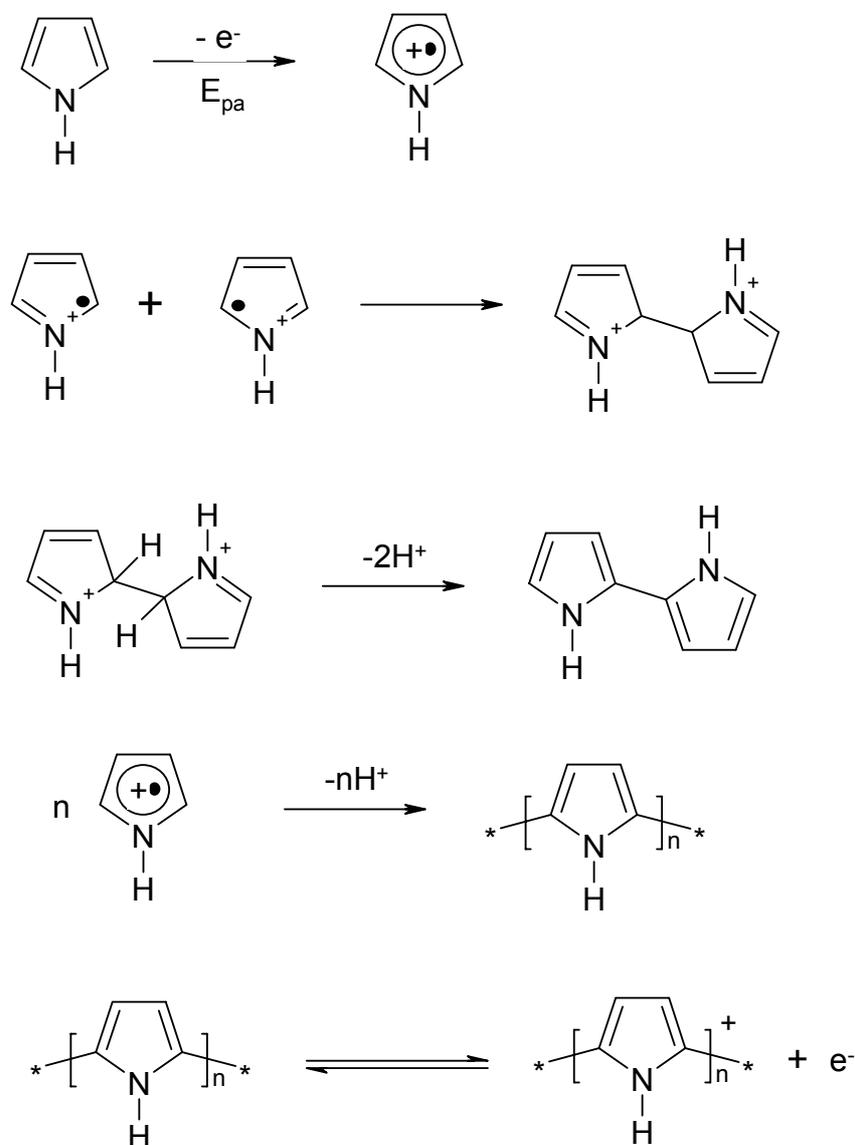


Figura 3. 3. Representação esquemática do mecanismo de síntese do polipirrol.[30]

3.1.4. Capacitores de dupla camada

A utilização de carbono para a fabricação de eletrodos para dispositivos eletroquímicos é uma opção interessante muito explorada atualmente. O eletrodo de carbono possui uma série de vantagens, tais como: facilidade de processamento, baixo custo, estabilidade química em soluções ácidas e básicas. Estes materiais podem ser utilizados em uma faixa de temperatura ampla além de serem ecologicamente aceitos.

Os eletrodos de carbono são polarizados e a condutividade elétrica é fortemente dependente do tratamento térmico, da área superficial, hibridização e teor de heteroátomos. O carbono possui boas propriedades eletroquímicas e pode facilmente passar de doador para acceptor de elétrons.

Os métodos químicos e físicos de ativação do material aumentam a área superficial e controlam a distribuição de poros que determinam as características da interface eletrodo/eletrólito, fundamentais para as aplicações eletroquímicas.

As células capacitivas que utilizam eletrodos de carbono são denominadas capacitores eletroquímicos de dupla camada. Neste caso, a transferência de carga ocorre eletrostaticamente, sem que ocorram reações faradaicas. A carga elétrica é acumulada na camada dupla devido a forças eletrostáticas sem a transformação de fase no eletrodo. O armazenamento de energia elétrica baseia-se na separação das espécies carregadas na interface eletrodo/eletrólito da dupla camada, como mostra a Figura 3.4. A densidade de carga máxima é acumulada na distância do plano de Helmholtz externo, isto é no centro da atração eletrostática dos íons solvatados. O modelo simples descrito por Helmholtz [31] e posteriormente modificado por Stern[32] e Grahame [33] prevê que o excesso de carga no eletrodo (metal) pode ser neutralizado pela camada de íons de carga oposta. A formação de duas camadas de carga oposta dá origem ao termo dupla camada elétrica.

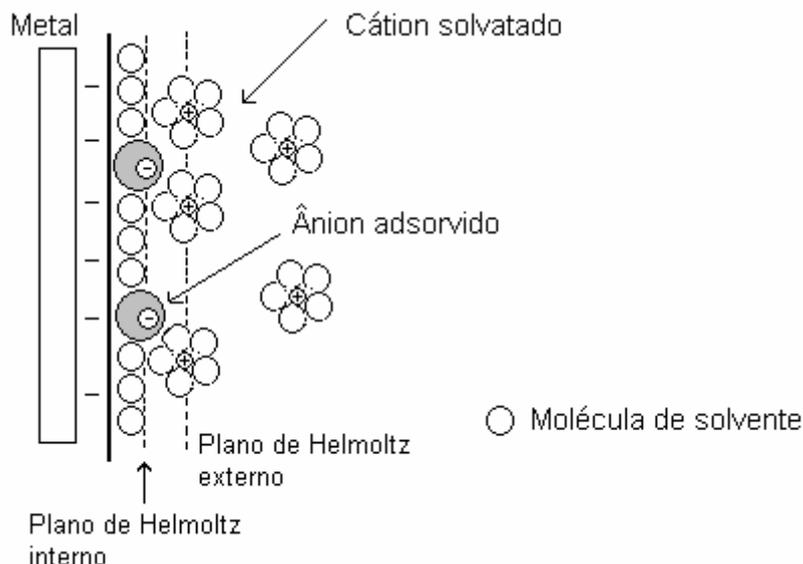


Figura 3. 4. Representação da dupla camada segundo o modelo de Graham (1947) para capacitores eletroquímicos [33].

O capacitor eletroquímico é formado de um eletrodo positivo e um eletrodo negativo, ambos os eletrodos construídos do mesmo material. A quantidade de energia acumulada (E) no capacitor é proporcional à capacitância (C) e a voltagem (V) de acordo com a equação 3.1.

$$E = 1/2CV^2 \quad 3.1$$

O desenvolvimento dos capacitores eletroquímicos está ligado à otimização de materiais que possam ser usados como eletrodos a fim de produzir um dispositivo capaz de acumular eficientemente alta energia elétrica com longa durabilidade. A capacitância (C) está relacionada a capacitância do ânodo (C_a) e a capacitância do cátodo (C_c) e pode ser determinada pela aplicação de circuitos equivalentes (equação 3.2).

$$1/C = 1/C_a + 1/C_b \quad 3.2$$

Quando os capacitores são construídos com eletrodos diferentes, com uma diferença significativa da área superficial, o componente de menor capacitância tem maior efeito na capacitância total.

As trocas eletrônicas ocorrem na interface entre o eletrodo sólido e a solução ou sólido iônico onde há a formação da camada dupla. A camada dupla capacitiva tem origem eletrostática e não existe transferência de carga faradaica conforme ocorre nas baterias de lítio e nos capacitores redox. Os capacitores de camada dupla podem ser comparados aos capacitores tradicionais de placas paralelas onde a capacitância (C) é função da área do eletrodo (A), da distância entre os eletrodos (d) e das permissividades do material (ϵ) e do espaço livre (ϵ_0), conforme a equação 3.3.

$$C = A\epsilon\epsilon_0/d$$

3. 3

Os valores de capacitância de capacitores de camada dupla com eletrólitos líquidos alcançam valores de 15-50 $\mu\text{F cm}^{-2}$, consideravelmente maiores que os capacitores dielétricos. Como os valores de capacitância são inversamente proporcionais à distância entre os eletrodos, quanto menor for a distância maior será o valor de capacitância obtido. Outro fator importante na capacitância é a área superficial do eletrodo, a utilização de materiais de altíssima área superficial como o carbono ativado (área específica real de 1000-2500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) pode aumentar o valor de capacitância na ordem de 10^2Fg^{-1} . Entretanto, no caso de dispositivos no estado sólido os valores de capacitância encontrados são da ordem de 10F g^{-1} , pois nem toda a área está acessível aos íons [34].

Eletrodo Impresso de Carbono

A tecnologia de impressão de carbono é muito utilizada para a fabricação de sensores eletroquímicos em larga escala. Dentre as vantagens do uso desta técnica estão o custo extremamente baixo e a alta reprodutibilidade. Diversas tintas de carbono e substratos podem ser utilizados para produzir tiras de eletrodos com baixo custo. As tintas de metal, como a prata, são utilizadas como coletores de corrente e cobertos por uma camada de tinta de carbono formando o eletrodo impresso de carbono [35].

A tecnologia de impressão é bastante simples, a tinta é colocada sobre

uma tela que possui o desenho com as dimensões do eletrodo. Uma lâmina espalha a tinta que passa pela tela e chega ao substrato formando uma camada fina de tinta. O eletrodo pode ser construído utilizando múltiplas camadas impressas uma sobre as outras. A Figura 3.5 mostra o esquema do eletrodo impresso de carbono utilizado para os testes em supercapacitores. As camadas do eletrodo consistem na prata (coletor de corrente), carbono não poroso (camada condutora), isolante que impede o contato entre as camadas de carbono dos dois eletrodos quando a célula capacitiva é montada e o carbono poroso (camada ativa do eletrodo).

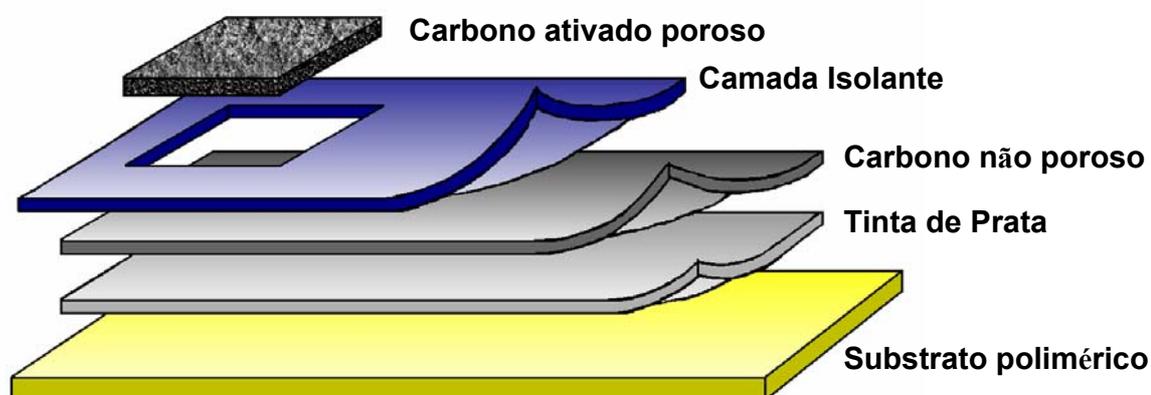


Figura 3. 5. Representação esquemática do eletrodo impresso de carbono

Os eletrodos de carbono impressos em substratos poliméricos são finos, flexíveis e leves, ideais para a utilização em dispositivos eletroquímicos comerciais.

3.1.5. Capacitores Híbridos

Os supercapacitores híbridos possuem transferência de carga de origem eletrostática junto com a pseudo-capacitância. Os capacitores híbridos podem ser formados a partir de eletrodos mistos onde o polímero condutor é depositado quimicamente [36,37] ou eletroquimicamente [38] na superfície de eletrodo de carbono ativado.

Outra maneira de produzir capacitores híbridos é utilizando um eletrodo de carbono (eletrodo negativo) e um polímero condutor (eletrodo positivo). A performance deste tipo de supercapacitor é excelente e altos valores de capacitância específica têm sido obtidos. Park *et. al.* [39] obteve

valores de capacitância de 380 F g^{-1} utilizando eletrodo de polianilina. Outros trabalhos utilizando politiofenos também obtiveram valores de capacitância superiores aos apresentados por capacitores de camada dupla. Di Fabio *et al.* [40] e Mastragostino *et al.* [20] publicaram trabalhos recentes utilizando como eletrodo positivo o poli (3-metiltiofeno) na forma p-dopada e carbono ativado como eletrodo negativo.

3.1.6. Caracterização Eletroquímica

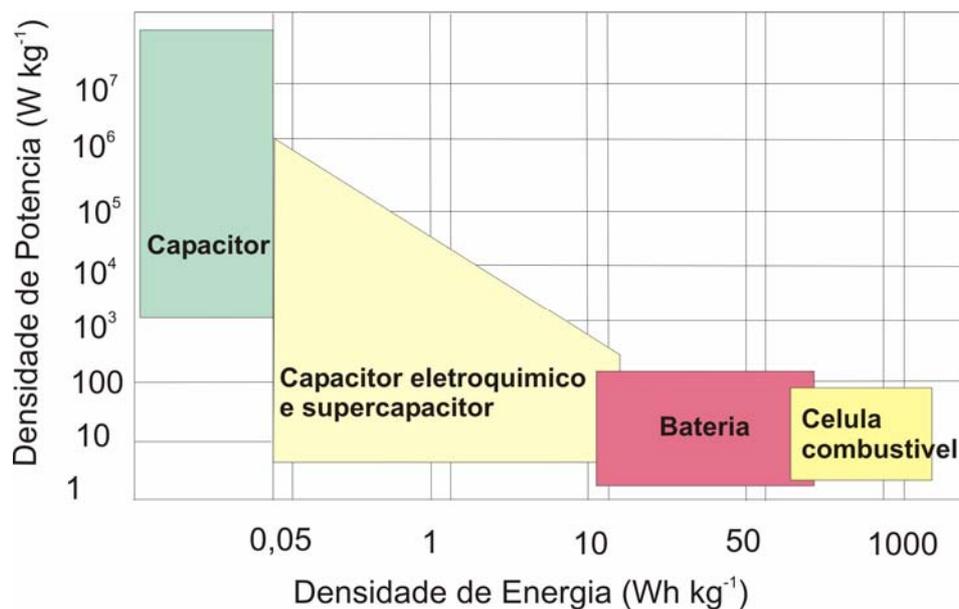
Os capacitores estudados nessa Tese foram caracterizados por impedância eletroquímica, voltametria cíclica e ciclos galvanostáticos de carga e descarga. A técnica de espectroscopia de impedância utiliza modelos de circuitos equivalentes que são necessários para a caracterização da célula capacitiva.

A investigação do comportamento capacitivo por voltametria cíclica é uma excelente indicação da verdadeira capacitância da camada dupla. Um capacitor ideal possui um voltamograma com a forma retangular. Na prática, alguns desvios do comportamento ideal são observados como um arredondamento das arestas do retângulo. Através do voltamograma cíclico é possível determinar também a janela de potencial do capacitor, ou seja, o intervalo em que não ocorrem processos de redução ou oxidação. Polímeros condutores possuem janelas eletroquímicas menores devido à oxidação do polímero em potenciais mais elevados.

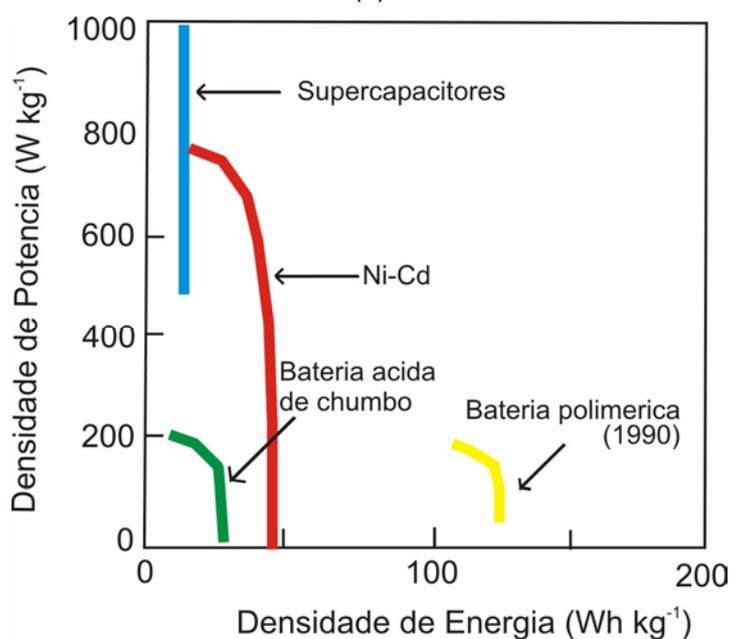
Um terceiro método de caracterização de um supercapacitor é a análise do comportamento frente aos ciclos de carga e descarga a corrente constante. Os ciclos múltiplos são extremamente importantes uma vez que os capacitores devem ser estáveis a milhares de ciclos de carga e descarga.

Os valores de densidade de potência e densidade de energia de baterias e capacitores são importantes na sua caracterização. O gráfico de Ragone relaciona esses dois parâmetros e identifica a diferença entre capacitores, supercapacitores, baterias e células combustíveis (Figura 3.6). Os supercapacitores são sistemas responsáveis pela geração de picos de energia, neste caso este tipo de dispositivo apresenta valores relativamente baixos de energia específica e altos valores de densidade de potência,

geralmente maiores que 400 W Kg^{-1} . O aumento na densidade de potência ocorre sem uma variação significativa na densidade de energia, graficamente o gráfico de Ragone de supercapacitores é praticamente paralelo ao eixo da densidade de potência. Alguns supercapacitores e as baterias em geral apresentam uma queda de densidade de energia à medida que a densidade de potência aumenta, formando uma espécie de gancho na forma da curva [20,41].



(a)



(b)

Figura 3. 6. Gráfico de Ragone indicando o intervalo de valores de densidade de potência e energia de diferentes dispositivos eletroquímicos

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1. Materiais

Óleo de mamona (Aldrich, 98%), metileno diisocianato (MDI) (Aldrich, 98%), poli(etileno glicol) ($M_n=1500\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Aldrich, 98%) perclorato de lítio (Aldrich, 99,99%), Metacrilato de metila (MMA) (Aldrich, 99%), peróxido de benzoila (BPO) (Aldrich, 98%) foram utilizados sem purificação. Os solventes ou plastificantes carbonato de etileno (EC) (Aldrich, 98%), carbonato de propileno (PC) (Aldrich, 99,7%), 1-metil-2-pirrolidiona (NMP) (Aldrich, 99%, grau cromatográfico), acetonitrila (Aldrich, grau analítico) foram usados como recebidos.

Pirrol (Aldrich, 98%) foi destilado a vácuo e armazenado a baixa temperatura, sob atmosfera inerte de nitrogênio e protegido da luz. Os eletrodos de vidro (ITO, óxido de índio e estanho) utilizados para a síntese eletroquímica do pirrol.

Para a fabricação do eletrodo impresso de carbono foram utilizadas folhas de acetato como base, tinta de prata (Ercon Inc., 70%), tinta de carbono macio (Coates) e carbono ativado (Norit Darco KB-B, Sutcliffe Speakman 207c ou Norit RO) e PVdF (Aldrich, 98%).

3.2.2. Preparação dos eletrodos de polipirrol (PPy)

Uma célula eletroquímica de um compartimento e três eletrodos foi utilizado para a eletropolimerização do pirrol (Figura 3.7). O polipirrol (PPy) foi eletrodepositado potenciostaticamente (0,9V por 10 minutos) sobre o eletrodo de ITO (óxido de índio e estanho) em uma célula contendo uma solução de 0,05M de pirrol e 0,1M de LiClO_4 em carbonato de propileno. Uma folha de platina foi utilizada como eletrodo secundário e Ag^+/Ag como eletrodo de referência. O eletrodo de referência foi calibrado antes de cada experimento com respeito aos picos de oxidação/redução do ferrocínio/ferroceno (Fc^+/Fc). O potencial do eletrodo de Ag^+/Ag foi calculado em torno de 100mV em relação ao Fc^+/Fc . Os filmes de PPy foram lavados em acetonitrila e removidos do eletrodo de ITO para serem utilizados como filmes nas células

capacitivas de estado sólido. A área dos eletrodos de PPy variou entre $0,9 - 1,3 \text{ cm}^2$ e espessura dos filmes apresentou valores inferiores a $5 \mu\text{m}$. A carga média depositada nos filmes de polipirrol foi aproximadamente $1,0 \text{ C.cm}^{-2}$ ($500 \mu\text{g.cm}^{-2}$).

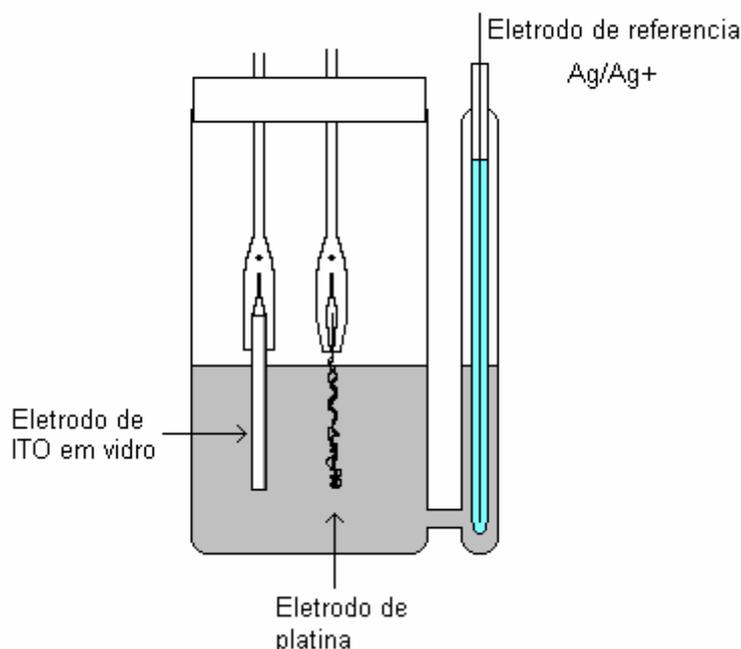


Figura 3. 7. Célula eletroquímica de polimerização do pirrol.

3.2.3. Eletrodo impresso de carbono

O eletrodo impresso de carbono foi preparado em camadas: prata como coletor de corrente, tinta de carbono macio para cobrir a camada de prata, um isolante e finalmente a camada ativa que consiste de 1 cm^2 de carbono ativado sobre a camada de tinta de carbono macio, conforme mostra a Figura 3.5.

A camada de carbono ativado foi preparada com a seguinte composição: 2g de carbono ativado (Norit Darco KB-B, Sutcliffe Speakman 207c ou Norit RO), 1g de polímero (PVdF ou IPN) e 5 ml de carbonato de propileno. A tinta de carbono ativado foi preparada em um moinho de bolas com movimento planetário (Fritsett – mod. pulverisette), utilizando rotação de 500rpm durante dois minutos.

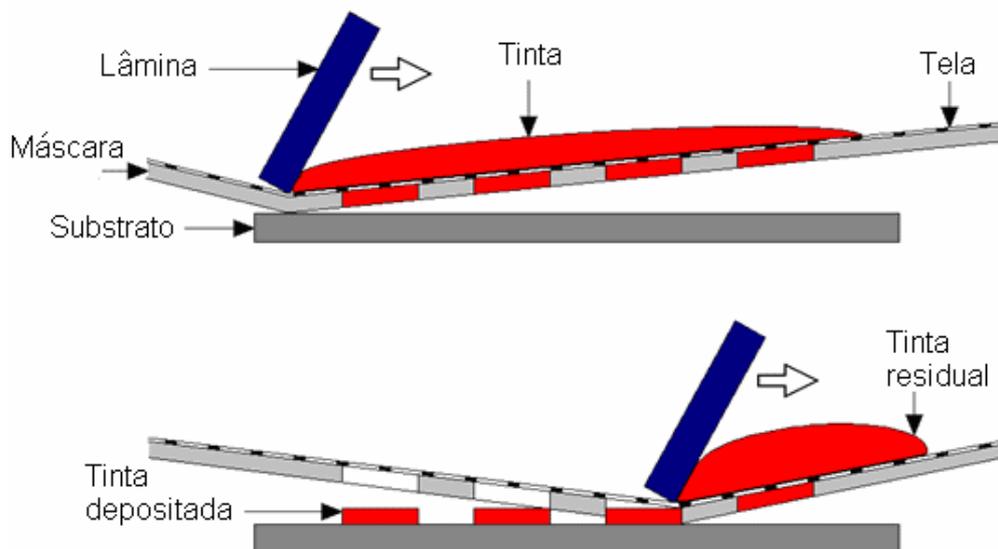


Figura 3. 8. Método de impressão dos eletrodos de carbono

A tela e a máscara são mantidas acima do substrato (1-2 mm) e só entram em contato quando a lâmina da impressora passa sobre eles formando a camada impressa. A lâmina sempre passa no mesmo sentido, quando a lâmina volta à posição original esta não entra em contato com a tinta para não estragar a impressão. A tinta é forçada a atravessar a máscara e a se fixar no substrato como uma série de pontos que combinados formam o produto final. A Figura 3.8. mostra o processo de impressão dos eletrodos.

3.2.4. Síntese de eletrólitos de IPN na forma de gel

A polimerização foi realizada em balão de três bocas sob atmosfera de nitrogênio. O óleo de mamona (4,5g – 4,8mmol) foi adicionado junto com o metileno diisocianato (MDI) (2,6g – 10,4mmol) para a formação do pré-polímero por 15 minutos a 70°C na razão molar NCO/OH =1,1. O poli(etileno glicol) (PEG) (4,5g – 3,0mmol) com massa molecular 1500 g.mol⁻¹ foi adicionado e a reação prosseguiu por mais 5 minutos. O PMMA reticulado foi polimerizado *in situ* adicionando MMA (11.6g – 116mmol) com 1% do iniciador peróxido de benzoíla (PBO) (0,27g – 1,1mmol) e 0.5% dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA) (0,11g – 0,56mmol), Simultaneamente foi

adicionado uma solução de LiClO_4 (1,15g) dissolvido em plastificantes, de forma a se obter 5% de LiClO_4 (em massa de polímero) no produto final. A reação transcorreu por mais 50 minutos. Diferentes plastificantes (EC, EC:PC (50:50) e NMP) foram testados em diferentes quantidades com a finalidade de se obter um eletrólito polimérico plastificado com boas propriedades condutoras e que pudesse ser impresso juntamente ao eletrodo de carbono.

As composições estudadas estão sumarizadas na Tabela 3.3. As células foram preparadas de duas formas distintas:

- 1 A solução polimérica foi depositada sobre a superfície do eletrodo de carbono e o sanduíche eletrodo/eletrólito/eletrodo foi preparado antes que ocorresse a reação de cura do polímero. A cura do eletrólito ocorreu posteriormente na temperatura ambiente e 70°C ;
- 2 A solução polimérica foi colocada sobre uma folha de teflon e curada a 70°C por 24 horas. A célula foi preparada prensando o eletrólito em forma de filme entre os dois eletrodos de carbono.

Tabela 3. 3. Células capacitivas testadas com diferentes eletrólitos gel de IPN

	EC/PC (%) ^a	EC (%) ^a	NMP(%) ^a
Filme curado 70°C	20	50	50
	40	100	
	100 ^b		
Filmes pintados			
Curado TA		50	
Curado 70°C		50	50
		100	100
	100 ^b		

a = porcentagem relativa a massa de polímero utilizada. b = IPN com composição semelhante a IPN4 (50%PEG1500 e 50%MMA). TA = temperatura ambiente.

3.2.5. Supercapacitor

As células capacitivas foram preparadas colocando o eletrólito entre dois eletrodos estes arranjados entre dois coletores do corrente, conforme Figura 3.9. Nas células redox foi aplicada uma pressão de 1.5 MPa.cm^{-2} . Os valores de capacitância específica foram calculados de acordo com a área (mF.cm^{-2}) ou a massa (F.g^{-1}) de um eletrodo.

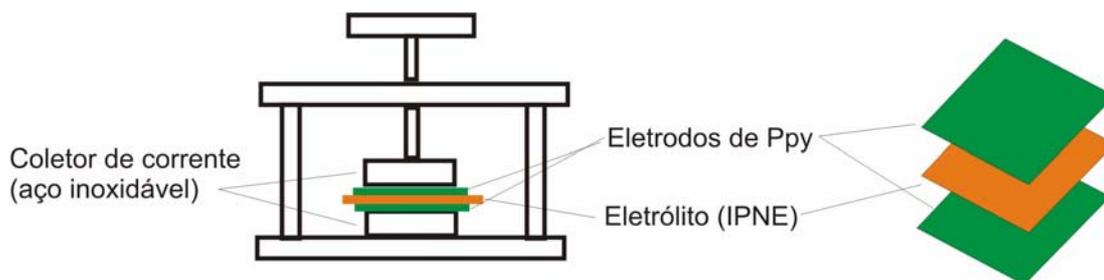


Figura 3. 9. Representação esquemática da célula capacitiva redox utilizada.

3.2.6. Medidas Eletroquímicas

Impedância Eletroquímica

As análises de impedância foram realizadas utilizando um analisador de resposta de frequência Solartron 1250 no intervalo de frequência de 65kHz to 10mHz e amplitude de voltagem igual a 10mV acoplado a interface eletroquímica do pontenciostato Solartron 1287. A capacitância foi calculada através da equação 3.4.

$$C = -(\omega \cdot Z'')^{-1} \quad 3.4$$

Onde, ω é a frequência angular igual a $2\pi f$, Z'' é a parte imaginária da impedância numa determinada frequência ($f = 0.01$ Hz) e f é a frequência.

Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas no equipamento Solatron SI 1287 com uma velocidade de varredura de 10 mV/s e intervalo de potencial variando de $-1.0/1.0V$ a $-2.0/+2.0V$. A capacitância foi calculada de acordo coma equação 3.5.

$$I (t) = C \partial V(t) / \partial t \quad 3.5$$

Onde, $I(t)$ é a corrente, que é obtida diretamente do voltamograma, C é a capacitância e $\partial V(t) / \partial t$ é a velocidade de varredura.

A eficiência do capacitor após os ciclos de carga/descarga (η) foi calculada através da equação 3.6, utilizando os valores de capacitância

obtidos por voltametria cíclica. C_n é o valor de capacitância após n ciclos e C_i a capacitância inicial.

$$\eta = 100 \times (C_n/C_i) \quad 3.6$$

Ciclos de Carga e descarga

A carga e descarga dos capacitores foi avaliada galvanostaticamente com diferentes densidades de corrente de 1 mA.cm^{-2} para as células de carbono ativado e $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ para as células de polipirrol. As células foram carregadas de 0,2 a 1,0 V de acordo com métodos descritos na literatura [10-14,22]. A capacitância foi calculada a partir da parte linear da curva de descarga usando a equação 3.7 e a eficiência cíclica (η_c) através da de tempo de carga e descarga do capacitor (equação 3.8).

$$C = i \Delta t / \Delta V \quad 3.7$$

$$\eta_c = t_d / t_c \quad 3.8$$

Onde, i é a corrente aplicada, $\Delta t / \Delta V$ é a inclinação da reta na descarga do capacitor, t_c tempo para carregar e t_d o tempo para descarregar o capacitor.

Para a construção dos gráficos denominados Ragone, que correlacionam densidade de energia e densidade de potência, foram utilizadas densidades de corrente de 0,1, 0,25, 0,5, 0,6, 1,0, 1,2, 1,5 e 2,0 mA.cm^{-2} . As densidades de energia e de potência foram calculadas pelas equações 3.9 e 3.10, respectivamente [20].

$$E = (i \int V dt) / m \quad 3.9$$

$$P = E / \Delta t_d \quad 3.10$$

Onde, i é a densidade de corrente, V é a voltagem da célula durante a descarga (1,0V – 0,2 V), m é a massa total dos dois eletrodos e Δt_d é o tempo de descarga.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste capítulo estão divididos em duas partes, uma referente aos testes com a configuração de capacitores redox utilizando eletrodos de polipirrol e outra com capacitores de camada dupla com eletrodos impressos de carbono ativado.

3.3.1. Supercapacitores redox – Otimização das IPNEs

Todas as composições de IPNE sintetizadas para a aplicação como eletrólito polimérico foram testadas em células capacitivas do tipo redox, colocadas entre dois eletrodos de polipirrol (PPy). A caracterização foi feita através de análises de impedância eletroquímica, voltametria cíclica e ciclos galvanostáticos de carga e descarga. O objetivo foi encontrar a melhor composição visando à obtenção de uma célula capacitiva com alta capacitância, melhor estabilidade eletroquímica, maior eficiência cíclica (η) e alta densidade de potência.

As análises de impedância foram realizadas antes e após os ciclos de carga e descarga. Os resultados mostrados na Figura 3.10 correspondem as curvas de impedância inicial e após 100, 500 e 1000 ciclos da IPNE3. A resposta da impedância na região de alta frequência reflete as propriedades dos eletrólitos poliméricos, enquanto que as propriedades associadas com os processos de transferência de carga na interface eletrodo-eletrólito podem ser vistas na região de baixa frequência. A resistência do polímero (R_p) é determinada pela interseção com o eixo real do plano complexo na região de alta frequência determina-se e a resistência de transferência de carga (R_s) obtida na faixa de frequência de intensidade média. O efeito da relaxação da interface eletrodo-eletrólito é representado por um semicírculo. O gráfico da impedância mostra um comportamento capacitivo com um ângulo de fase $\pi/2$ na região de baixa frequência [42]. Entre as regiões de alta e baixa frequência foi possível observar a impedância de Warburg, típica em

capacitores eletroquímicos e que se manifesta como uma reta em um ângulo de aproximadamente 45° com o eixo real. A forma da curva do plano complexo difere em alguns pontos daquela vista para o eletrólito polimérico. Neste caso a impedância de Warburg se relaciona com a estrutura do eletrodo de PPy. As diferenças nas propriedades do eletrodo e na interface eletrodo/eletrólito são responsáveis por estas mudanças que interferem também na determinação dos valores de resistência. Desta forma, o modelo 5 de circuito equivalente (Capítulo 2) não deve ser utilizado para explicar o sistema e sim um modelo mais complexo, que leve em conta as interações com o eletrodo. Os modelos de circuito que representam o comportamento dos supercapacitores são mais complexos. Entretanto, o objetivo desta etapa não é determinar a condutividade do polímero, mas estudar a capacitância calculada diretamente pelo valor da parte imaginária da impedância numa frequência baixa (0,01Hz), onde já se observa o comportamento capacitivo.

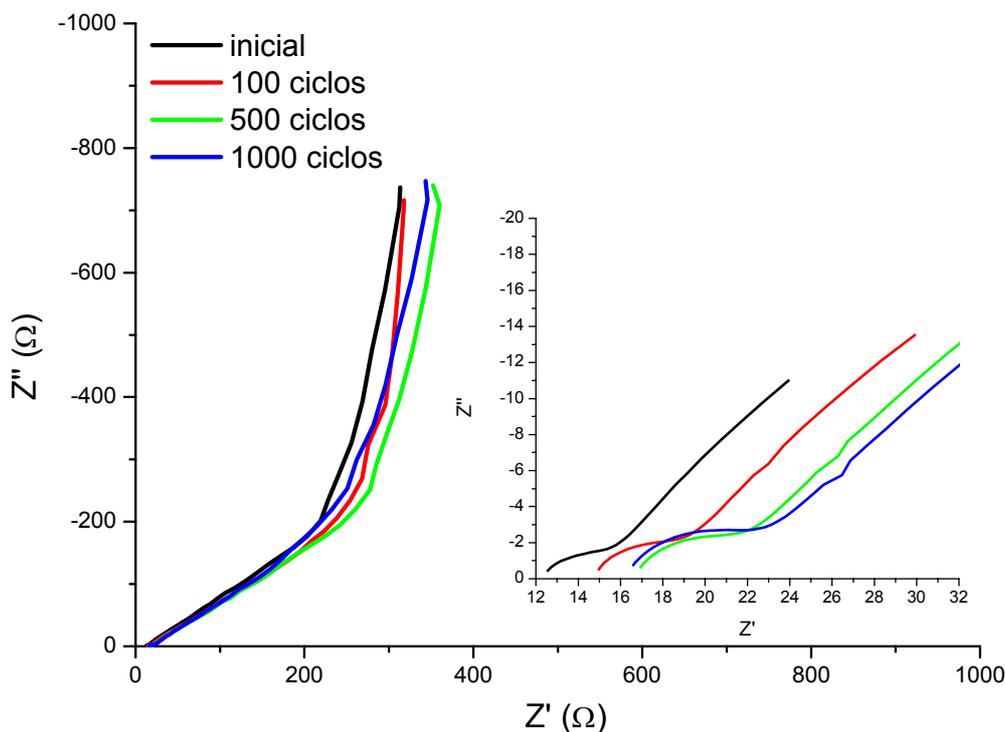


Figura 3. 10. Plano complexo do capacitor de PPy/IPNE3/PPy. Curva de impedância eletroquímica inicial e após 100, 500 e 1000 ciclos de carga e descarga.

Através das curvas de impedância (Figura 3.10) foi possível observar

que nos primeiros 100 ciclos ocorre uma diminuição da capacitância conforme a célula carrega e descarrega. Após os ciclos iniciais, o supercapacitor apresentou comportamento estável, as curvas de impedância de 500 e 1000 ciclos mostram-se bastante semelhantes.

O voltamograma cíclico de um capacitor ideal apresenta uma forma retangular, o que significa que a corrente é imediatamente revertida quando o potencial é invertido. O fenômeno é puramente eletrostático e a corrente não depende do potencial. Por outro lado, os materiais que apresentam uma pseudo-capacitância apresentam um desvio do comportamento ideal devido às reações pseudo-faradaicas associadas. Neste caso, a carga acumulada no capacitor é fortemente dependente do potencial do eletrodo. Um atraso durante a inversão do potencial está associado aos processos cinéticos lentos envolvendo a carga da pseudo-capacitância [34].

A Figura 3.11 apresenta o voltamograma após os 1000 ciclos da IPNE3, composição que apresentou melhores valores de estabilidade e eficiência eletroquímica.

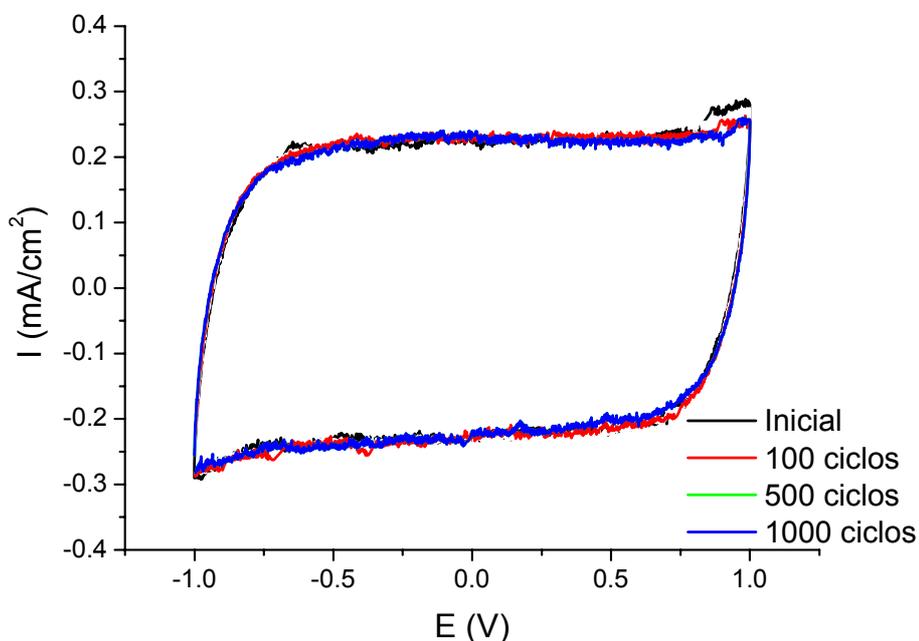


Figura 3. 11. Voltamogramas cíclicos do capacitor de PPy/IPNE3/PPy. Voltamograma inicial e depois de 100, 500 e 1000 ciclos de carga e descarga.

Os voltamogramas apresentaram uma forma retangular particular dos

capacitores ideais, para todas as composições estudadas. A taxa de varredura foi de 10 mV.s^{-1} . Tratando-se de células redox, o desvio da idealidade é mínimo, quase não se percebe o atraso na inversão de potencial relacionada da pseudo-capacitância, os voltamogramas confirmam os resultados apresentados por Hashimi *et al* [42] utilizando células de PPy/POE₉:LiCF₃SO₃PEG/PPy. Os valores de capacitância obtidos (figura 3.12) foram bastante satisfatórios, principalmente quando comparados a média de capacitância encontrada na literatura de capacitores redox, cujos valores variam de 50-100 F.g^{-1} [13,22,23].

A capacitância e eficiência (η) foram calculados a partir dos voltamogramas para todas as composições das IPNEs. A Figura 3.12 mostra um gráfico de barras com os respectivos valores de capacitância e eficiência cíclica dos capacitores com IPNE1 a IPNE8.

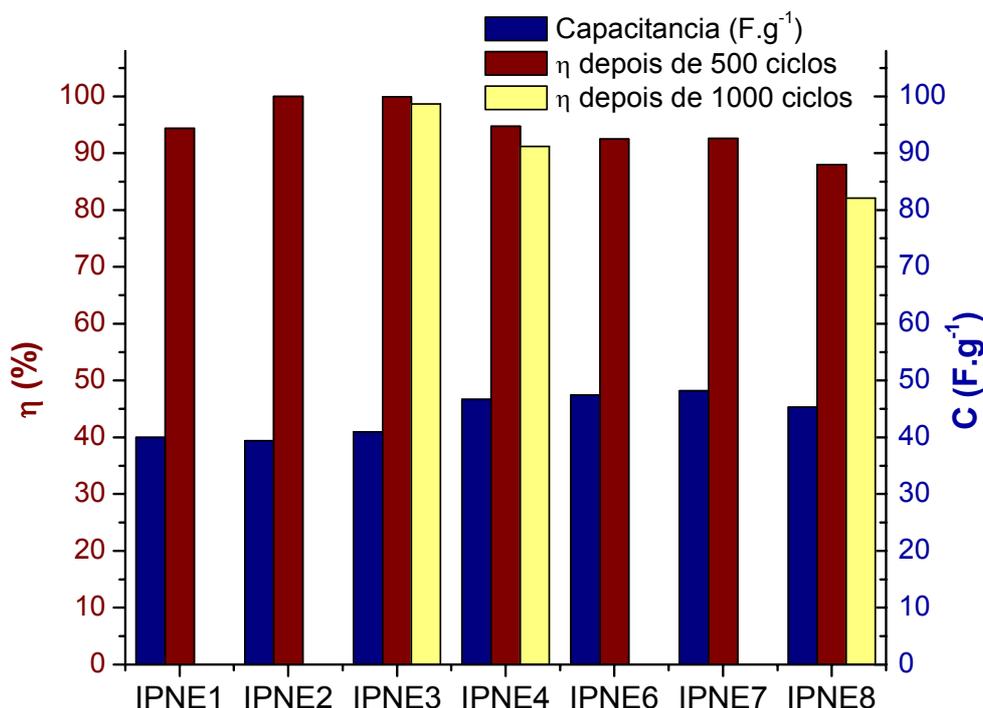


Figura 3. 12. Valores de capacitâncias inicial e eficiência dos capacitores de PPy/IPNE/PPy.

Embora todas as células capacitivas utilizando eletrólito de IPNE

apresentem valores similares de capacitância, em torno de 90 F.g^{-1} , a estabilidade e a eficiência variam de acordo com a composição do polímero. As IPNE sintetizadas com PEG 1500 são mais estáveis que as produzidas com PEG6000. IPNE3, especialmente, apresenta uma alta eficiência cíclica após 1000 ciclos ($>99\%$).

Os ciclos galvanostáticos de carga e descarga, Figura 3.13, apresentaram uma forma triangular. As células foram carregadas até o limite de 1,0V determinado pelo intervalo de potencial em que o polipirrol pode ser dopado e de-dopado. Analisando o gráfico de carga e descarga é possível observar uma rápida queda no início do processo de descarga entre 1,0 V e 0,8 V. Este fenômeno está relacionado à resistência interna do capacitor, sendo observado na maioria dos capacitores em maior ou menor intensidade. Assim como o observado nas análises de impedância eletroquímica ocorre uma queda mais acentuada na capacitância durante os primeiros 100 ciclos e após o capacitor estabiliza.

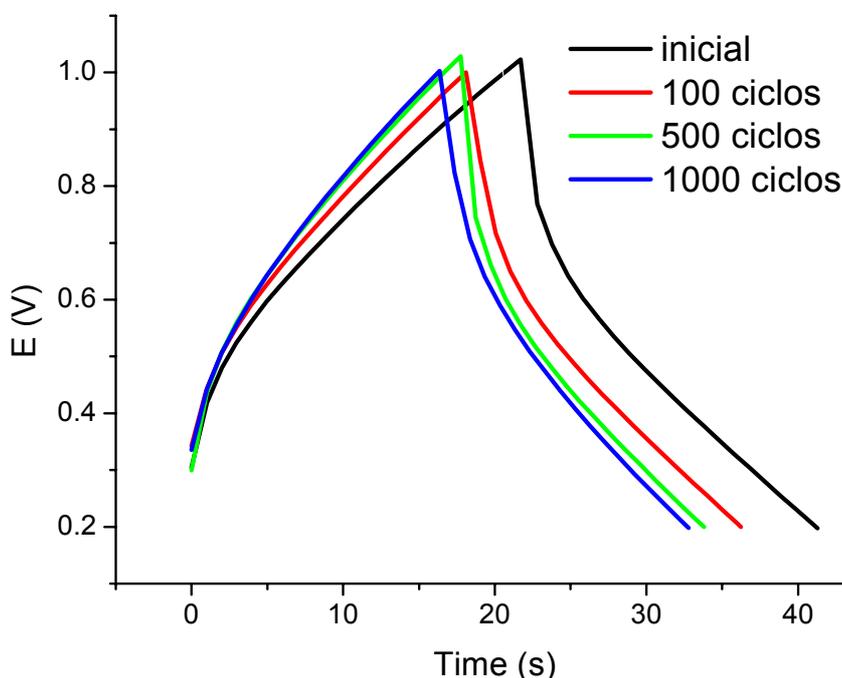


Figura 3. 13. Ciclos de carga e descarga inicial, 100, 500 e 1000 ciclos do capacitor de PPy/IPNE3/PPy.

A capacitância foi calculada pelas três técnica para todas as células de

PPy/IPNE/PPy. Os resultados foram resumidos na Tabela 3.4. Os valores de capacitância calculados a partir do espectro de impedância apresentaram valores ligeiramente menores do que aqueles calculados com base nos voltamogramas cíclicos. Por outro lado, os valores de capacitância provenientes dos gráficos de carga e descarga foram os mais elevados. Apesar de pequenas variações nos valores numéricos as três técnicas estão em concordância entre si. Tradicionalmente, os valores de capacitância são obtidos por voltametria cíclica, desta forma os resultados apresentados no decorrer deste capítulo serão aqueles obtidos através deste método.

Tabela 3. 4. Valores de condutividade iônica e capacitância específica das IPNEs.

IPNE	PEG (g/mol)	PEG (%)	PMMA (%)	C Impedância (F.g ⁻¹)	C C/D (F.g ⁻¹)	C CV (F.g ⁻¹)	C CV (mF.cm ⁻²)
1	1500	20	30	72,5	114,3	99,3	28,8
2	1500	20	50	64,0	91,5	87,9	25,5
3	1500	50	30	88,4	120,9	95,9	27,8
4	1500	50	50	89,2	126,5	104,5	30,3
5	6000	20	30	-	-	-	-
6	6000	20	50	93,2	112,4	106,2	30,7
7	6000	50	30	97,7	124,8	107,8	31,3
8	6000	50	50	85,2	118,9	108,6	31,5

Através das análises de carga e descarga inicial foram calculados os valores de densidade de energia e potência para todas as células capacitivas utilizando os eletrólitos de IPNE. Os resultados estão mostrados através do gráfico de barras, Figura 3.14. Em relação à densidade de energia e densidade de potência as células podem ser divididas em dois grupos conforme a quantidade de PEG na composição do eletrólito polimérico. As células preparadas com IPNs que contém 50% de PEG na composição apresentaram valores mais elevados de densidade de energia e potência, foram estas membranas que apresentaram também maiores valores de condutividade iônica.

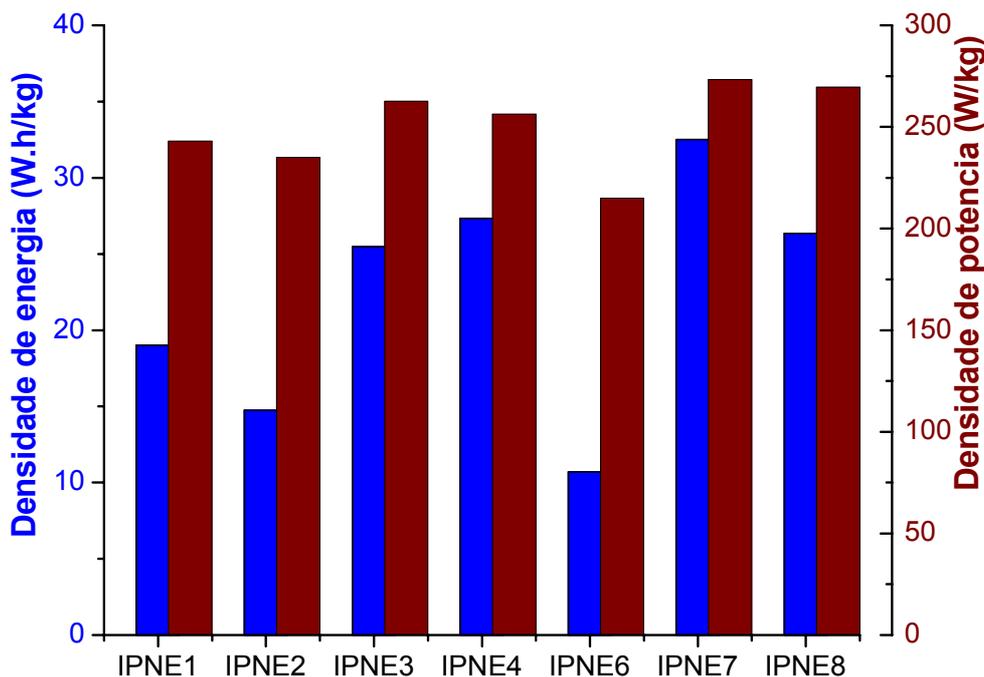


Figura 3. 14. Densidade de potência e densidade de energia inicial das IPNEs.

Cabe salientar, que todas as células possuem valores de densidade de potência ($200-500 \text{ W.kg}^{-1}$) e densidade de energia ($10-30 \text{ W.h.kg}^{-1}$) dentro do intervalo desejado para supercapacitores.

Dentre os eletrólitos poliméricos de IPNE estudados a composição referente à IPNE3 apresentou uma célula capacitiva mais estável que as demais e com valores elevados de capacitância e densidade de potência.

3.3.2. Supercapacitores redox – Comparação entre IPNE e polímeros comerciais

Um estudo comparativo da IPNE3 com as células de polímeros comerciais foi realizado para avaliar a performance das IPNE em relação aos materiais disponíveis no mercado. Foram utilizados os mesmos polímeros que já haviam sido caracterizados como eletrólitos poliméricos no capítulo 2 desta Tese, a poliuretana PU385 (LiClO_4 : EC/PC) e o PVdF-HFP (LiClO_4 :

EC/PC). Células capacitivas foram produzidas conforme descrito abaixo, com eletrodos de polipirrol (PPy) e coletores de corrente de aço inoxidável (SS).

SS | PPy | PVdF-HFP: EC/PC (150% m/m): LiClO₄ (10% m/m) | PPy | SS (a)

SS | PPy | PU385: EC/PC (150% m/m): LiClO₄ (10% m/m) | PPy | SS (b)

SS | PPy | IPNE: EC/PC (150% m/m): LiClO₄ (10% m/m) | PPy | SS (c)

A Figura 3.15 apresenta os diagramas de impedância da célula com PVdF-HFP (a) e PU385 (b). Novamente, observa-se que na região de alta frequência dos gráficos de impedância existe um semi-círculo de pequena amplitude e com baixos valores de resistência. Em baixas frequências o gráfico mostra uma linha reta que é a característica da tendência capacitiva. Este comportamento indica uma cinética rápida de transferência de carga, indicando que o circuito associado à célula possui uma alta capacitância em paralelo a uma baixa resistência [13,42]. Os três capacitores possuem gráficos similares de impedância, entretanto a célula PPy/IPNE3/PPy ainda é mais estável após 1000 ciclos (Figura 3.10). Diferente do que ocorre nas células com eletrólito de IPNE e PVdF-HFP, a células com poliuretana apresentou uma curiosidade, o desempenho da célula melhora nos primeiros 100 ciclos somente após começa a diminuir a eficiência da célula capacitiva com o aumento do número de ciclos, esta tendência foi observada também nos gráficos de carga e descarga. Comportamento semelhante foi relatado por Rowlands *et al* [7], utilizando a mesma poliuretana com eletrodos de carbono.

A Figura 3.16 mostra os voltamogramas dos capacitores antes e após os 1000 ciclos de carga e descarga, com uma taxa de varredura de 10mV.s⁻¹. Os voltamogramas apresentam uma forma retangular típica do comportamento capacitivo. Os valores de capacitância são maiores nas células com eletrólitos comerciais, PVdF-HFP (110 F.g⁻¹) e PU385 (110 F.g⁻¹), que nas IPNEs (110-90 F.g⁻¹). Por outro lado, A IPN3 apresenta maior eficiência (99.5 %), comparado com 89 e 82 % para PU385 e PVDF-HFP, respectivamente.

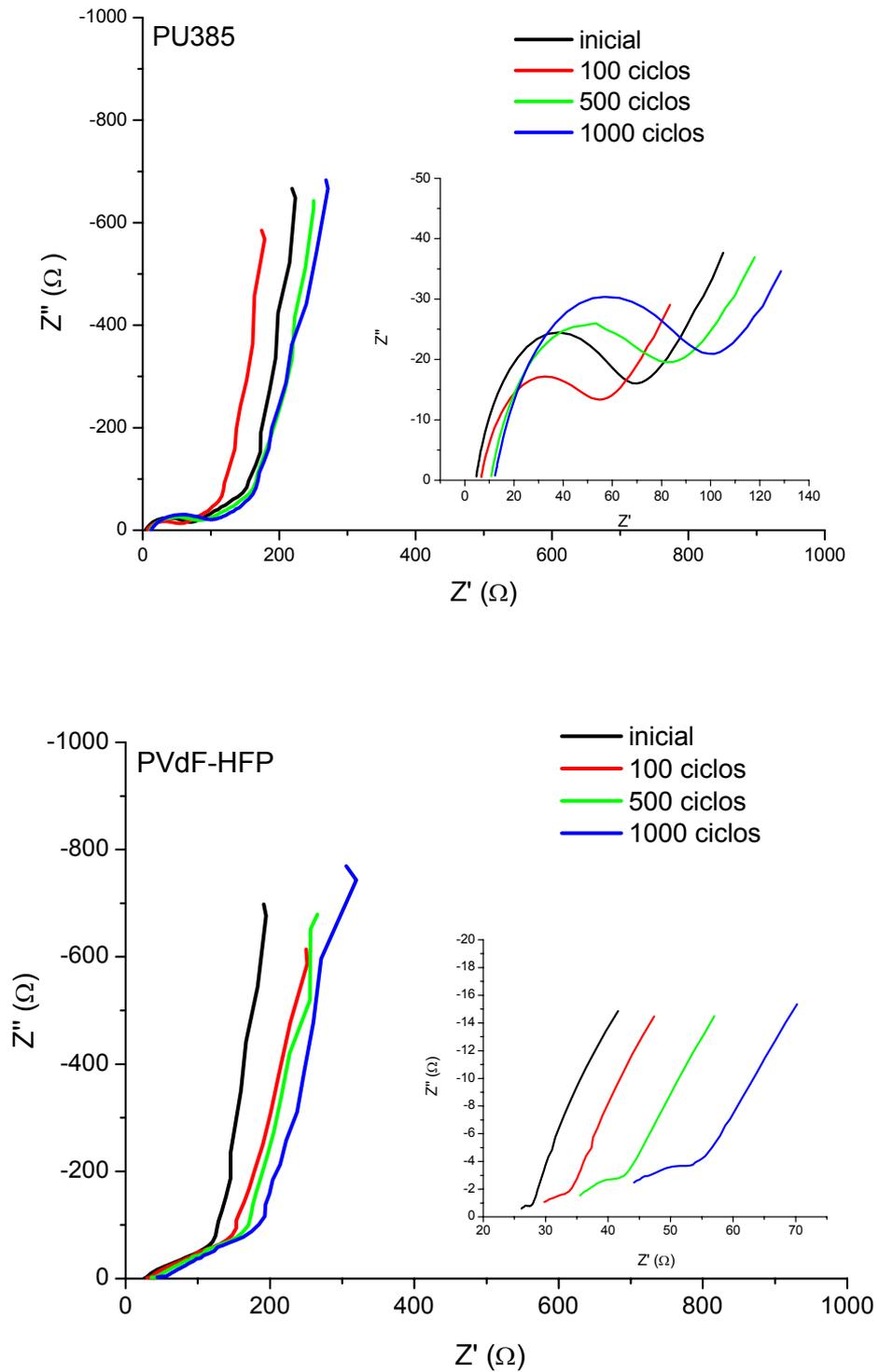


Figura 3. 15. Plano complexo do capacitor de PPy/PVdF-HFP/PPy e PPy/PU385/PPy. Curvas de impedância eletroquímica antes e após 100, 500 e 1000 ciclos de carga e descarga.

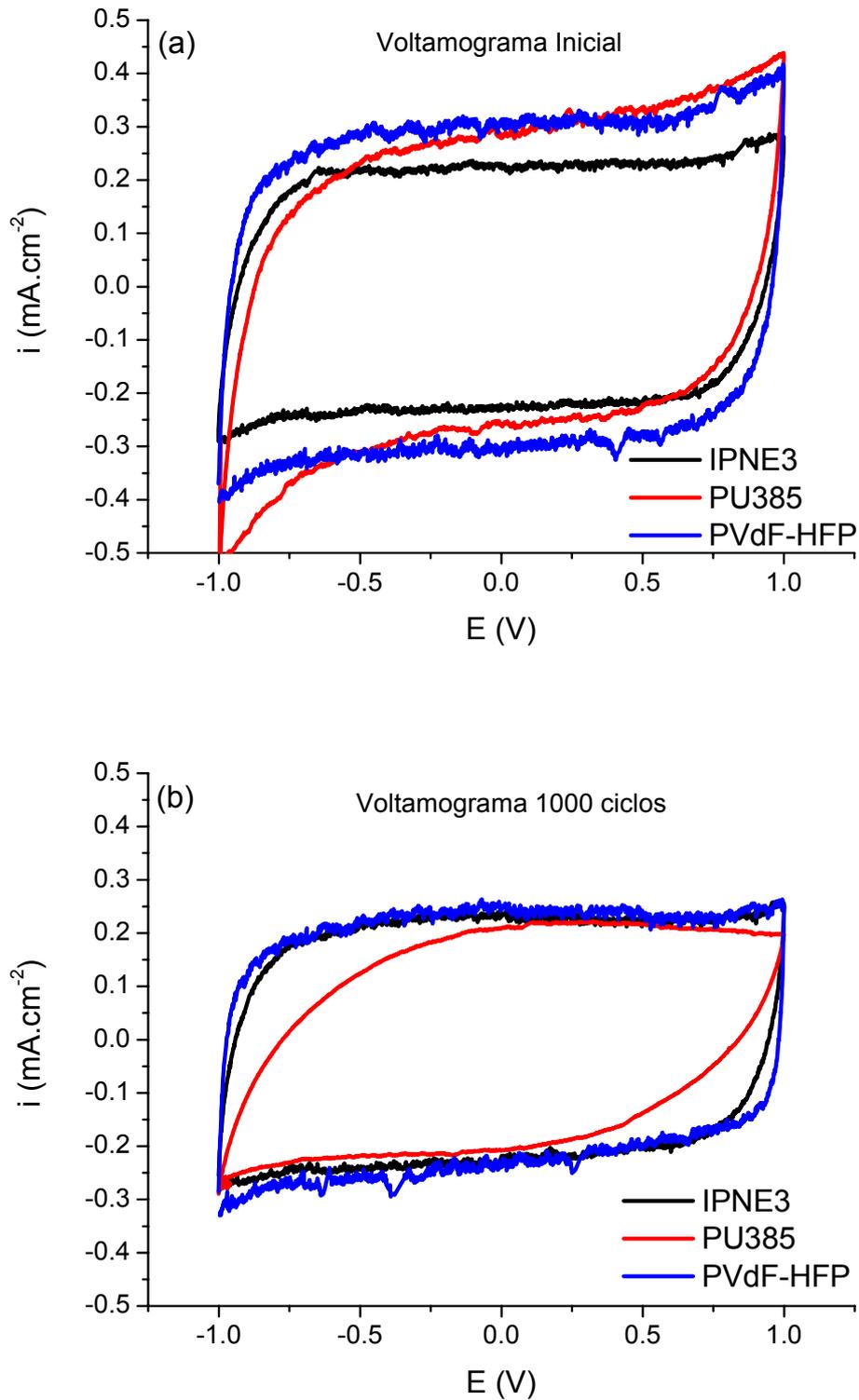


Figura 3. 16. Voltamograma cíclico do capacitor (a) inicial (b) depois de 1000 ciclos de carga/descarga das células capacitivas com eletrodos de PPy e diferentes eletrólitos poliméricos.

Comparando os voltamogramas cíclicos constatou-se que novamente a maior estabilidade da célula capacitiva utilizando IPNE3 em relação aos demais eletrólitos poliméricos. Inicialmente, tanto a célula a base de PU385 quanto com PVdF-HFP apresentavam valores de capacitância superiores, no entanto após 1000 ciclos de carga e descarga o valor de capacitância da célula PPy/IPNE3 possui capacitância bem mais próxima do capacitor PPy/PVdF-HFP e superior ao capacitor PPy/PU385. A Figura 3.17 mostra a evolução dos valores de capacitância medidos por voltametria cíclica, conforme o capacitor carrega e descarrega.

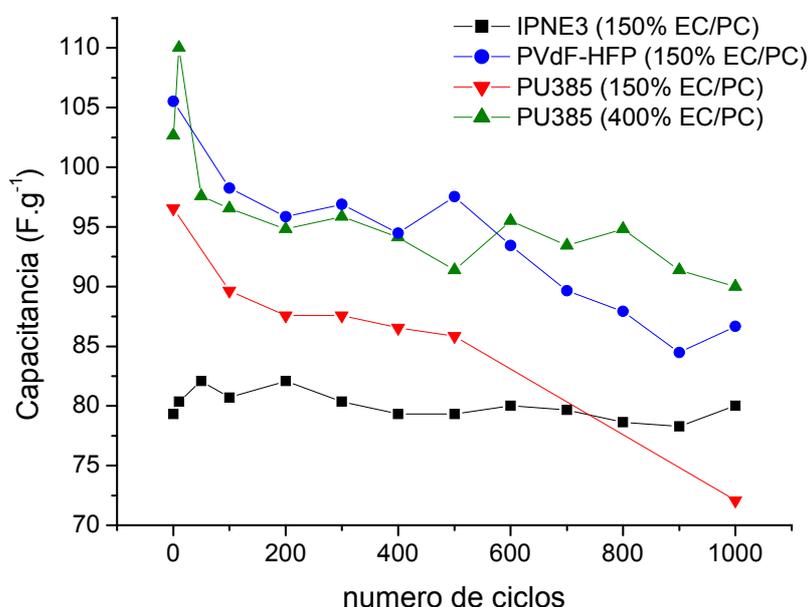


Figura 3. 17. : Variação da capacitância com o número de ciclos de carga e descarga em células de PPy como eletrodo e eletrólito polimérico a base de IPNE3 (■), PVdF-HFP (●), PU385 (▼) e PU385 (400%EC/PC) (▲), LiClO₄ e EC/PC .

Analisando o gráfico da variação da capacitância com números de ciclos de carga e descarga, foi observado um comportamento semelhante de ambos os eletrólitos poliméricos comerciais, ocorrendo uma queda acentuada nos primeiros 100 ciclos e outra após 500 ciclos, permanecendo praticamente constante durante o intervalo entre 100 e 500 ciclos. O comportamento atípico, dos primeiros ciclos da PU385, não foi perceptível através da análise de voltametria cíclica.

Os experimentos de carga-descarga foram realizados de 0,2 V a 1,0 V. Os valores de capacitância foram calculados a partir dos gráficos e estão de acordo com os obtidos por impedância e voltametria cíclica (Tabela 3.4). Os ciclos típicos de carga e descarga estão ilustrados na Figura 3.18. Estes apresentam uma forma retangular, onde tanto o processo de carga e a descarga ocorrem a uma razão constante.

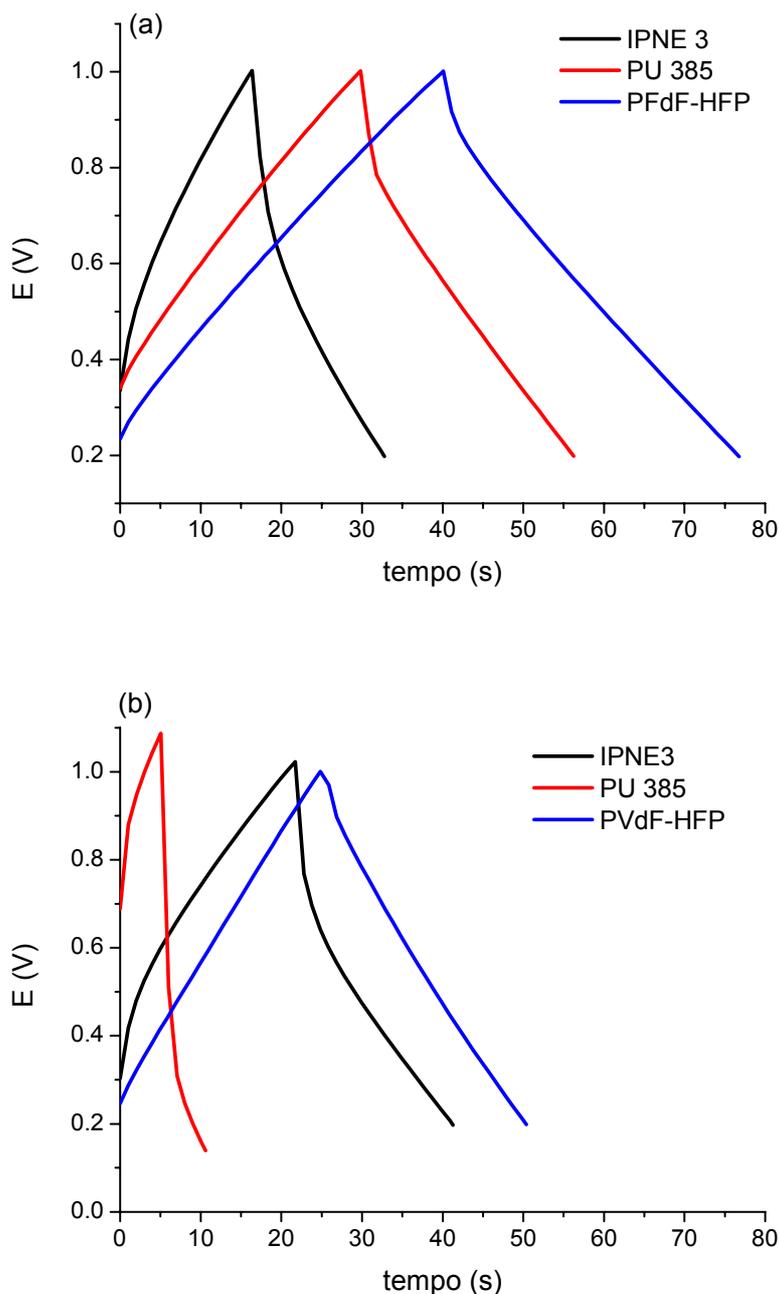


Figura 3. 18. Ciclos de carga e descarga (a) inicial (b) depois de 1000 ciclos de carga/descarga das diferentes células capacitivas

Comparando as três curvas de carga/descarga (Figura 3.18) o capacitor com eletrólito de PVdF-HFP apresenta menor resistência interna. Novamente, observa-se uma maior estabilidade da célula utilizando a IPNE como eletrólito polimérico. A PU385 é o eletrólito polimérico que produz um capacitor menos estável e com menor eficiência, isto se deve provavelmente a pequena quantidade de plastificante para este tipo de polímero. Estudos preliminares mostraram que a melhor composição deste tipo de material consiste em 400% de plastificante. O aumento na quantidade de EC/PC na membrana aumenta a estabilidade e a capacitância, conforme mostra a Figura 3.17, melhora o contato na interface eletrodo/eletrólito diminuindo a resistência interna. Entretanto, conforme foi discutido no capítulo 2, um dos desafios nesta área é a produção de eletrólitos poliméricos eficientes e estáveis com a menor quantidade possível de plastificante.

Uma outra caracterização típica de capacitores e baterias é o gráfico que correlaciona densidade de energia e densidade de potência. As baterias possuem alta densidade de energia enquanto que os capacitores possuem alta densidade de potência. A relação entre estas grandezas denomina-se gráfico de Ragone. Este é utilizado para definir as características de armazenamento de energia dos dispositivos de energia e comparar diferentes tecnologias no plano energia-potência. A Figura 3.19 mostra o gráfico de Ragone das três células capacitivas. Os valores de densidade de energia e potência são obtidos através da análise galvanostática de carga-descarga com diferentes densidades de corrente. A energia específica pouco varia exceto para valores altos de densidade de potência (alta densidade de corrente) quando a energia diminui e atinge um “*plateau*” típico de comportamento capacitivo em curvas de Ragone. Comparando as células é possível observar que a célula contendo IPNE possui um melhor desempenho que as demais.

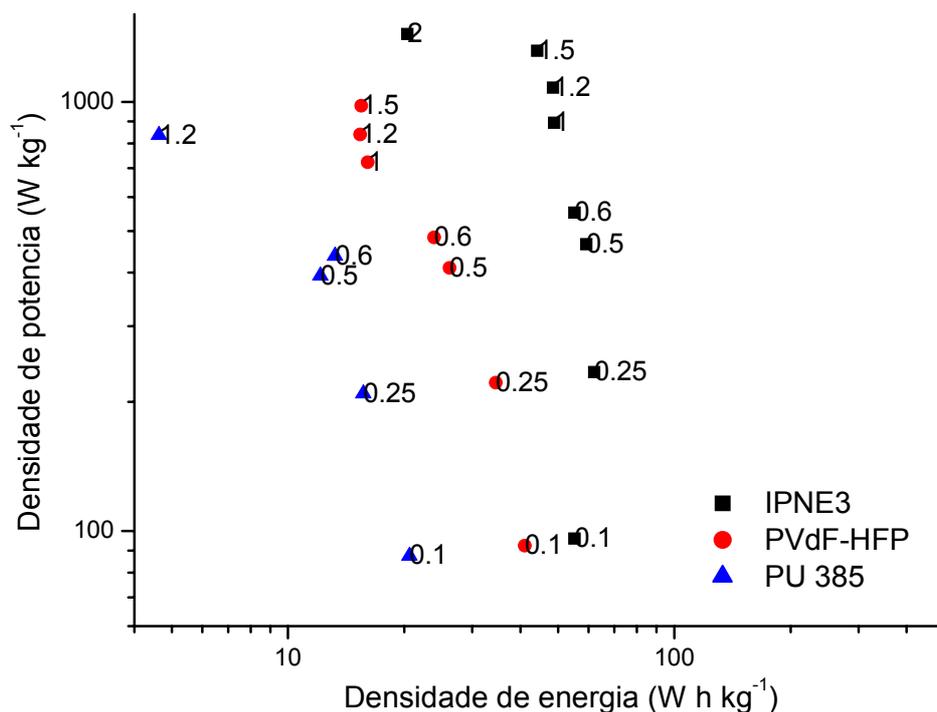


Figura 3. 19. Gráfico de Ragone dos supercapacitores redox utilizando diferentes eletrólitos poliméricos, PVdF-HFP:LiClO₄:EC/PC (●), PU385:LiClO₄:EC/PC(▲) e IPNE3:LiClO₄:EC/PC (■).

O foco desta etapa foi investigar e caracterizar os novos eletrólitos de IPN sintetizados (IPNE) comparando-os com os eletrólitos comerciais em células capacitivas. Embora o PPy não seja um eletrodo ideal em se tratando da construção de supercapacitor comercial, o PPy é um eletrodo de referência eficiente para o estudo e comparação entre diferentes eletrólitos. Uma das limitações deste tipo de eletrodo, como já foi citada, é a janela eletroquímica que pode ser utilizada sem danificar o eletrodo. O capacitor com eletrodo de polipirrol possui um limite máximo de carga de 1,0 V [25].

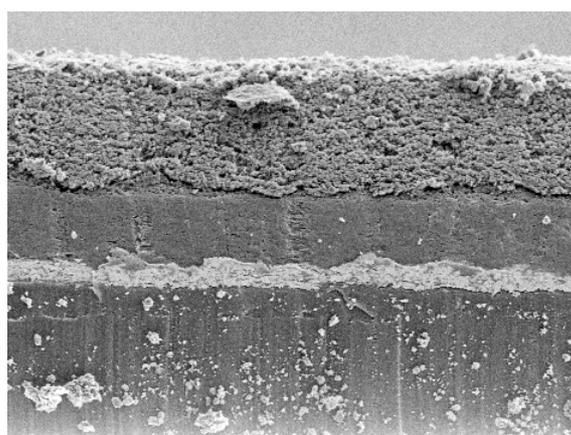
Os resultados obtidos com os eletrodos de polipirrol (PPy/IPNE3/PPy) mostram que os eletrólitos poliméricos de IPNE são estáveis e promissores. A próxima etapa foi a modificação do eletrodo a fim de suprir as limitações apresentadas pelo PPy em se tratando do desenvolvimento de um dispositivo com potencial de aplicação comercial. A primeira tentativa foi a utilização de eletrodos de tecido de carbono. Dois tipos de tecidos foram testados com área superficial diferente. Entretanto, as células apresentaram uma grande

resistência interna e baixos valores de capacitância indicando a inviabilidade desses materiais. Os testes com eletrodos produzidos pela técnica de impressão de carbono apresentaram resultados promissores. Foi realizado então um trabalho em colaboração com a Universidade de Loughborough onde se desenvolveu a técnica de impressão de eletrodos de carbono denominados PCE (*Printed carbon electrodes*).

3.3.3. Capacitores de camada dupla – Eletrodo impresso de carbono

A técnica de impressão de eletrodos possui uma série de vantagens na fabricação e desenvolvimento de um dispositivo de energia. O eletrodo produzido conforme esta técnica possui um baixo custo de fabricação e alta reprodutibilidade sendo muito utilizada na produção de sensores.

A Figura 3.20 apresenta a secção lateral do eletrodo de carbono impresso obtida por microscopia eletrônica de varredura. Como se trata de um eletrodo de camadas múltiplas impressas é possível identificar a camada fina de prata que cobre o substrato polimérico que serve de base para a construção do eletrodo e as camadas de carbono não poroso que cobre a camada de prata e a camada mais grossa de carbono poroso ativado.



Carbono poroso

Carbono não poroso

Prata

Substrato

100µm

Figura 3. 20. Microscopia eletrônica de varredura da área transversal do eletrodo impresso de carbono.

Os primeiros testes foram realizados utilizando os eletrodos de carbono impresso e como eletrólito a IPNE 3, anteriormente estudado como a melhor composição dentre as IPNEs. O eletrólito polimérico foi dopado por inchamento, o produto final (IPNE 3) possui uma composição de 10% de LiClO_4 e 150% de EC:PC. O eletrólito foi prensado entre os dois eletrodos de carbono. A janela eletroquímica e a estabilidade após os ciclos de carga e descarga foram analisadas.

Dentro das limitações dos eletrodos de PPy está a faixa de potencial que os mesmos podem ser usados (-1,0 a +1,0 V). Mesmo se o eletrólito polimérico for estável a voltagens superiores a 1,0 V, o PPy se decompõe por processos oxidativos [25]. Os eletrodos de carbono são muito mais estáveis a potenciais elevados. Os testes realizados com o eletrodo impresso de carbono mostraram uma estabilidade eletroquímica ampla, com uma janela eletroquímica de aproximadamente 5V, conforme mostra na Figura 3.21.

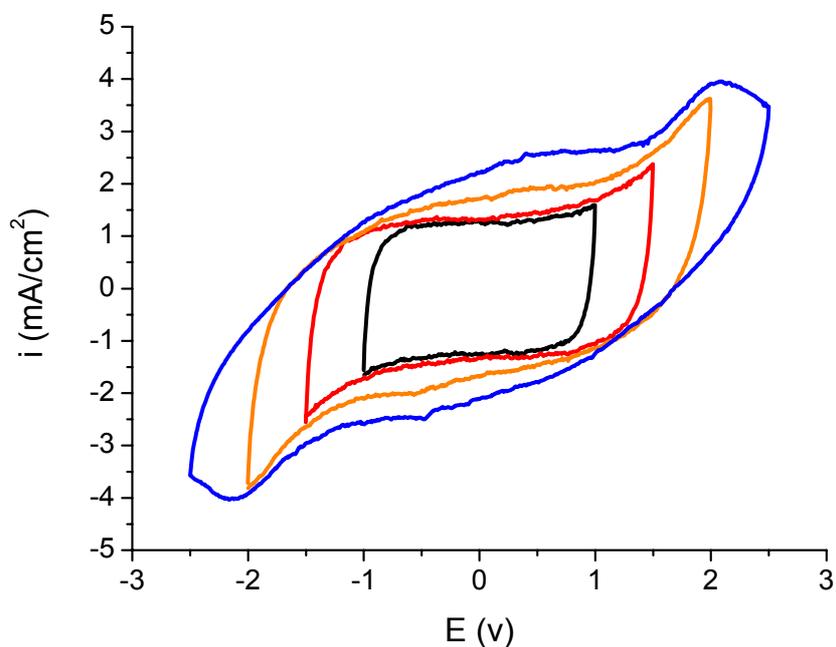


Figura 3. 21. Voltamogramas cíclicos da célula capacitiva PCE/IPNE3/PCE. Estudo da janela eletroquímica.

Ainda dentro dos testes iniciais, os capacitores foram submetidos a 400 ciclos de carga e descarga para a avaliação da estabilidade eletroquímica. Comparando os resultados com o eletrodo de polipirrol duas importantes considerações podem ser feitas. Primeiro no que diz respeito à estabilidade, calculada a partir dos ciclos de carga e descarga, a célula com eletrodo de carbono se mostrou mais estável quando comparada com os capacitores redox. Outra importante observação se refere à resistência interna, quando se utiliza eletrodo de carbono a resistência é inferior que a resistência existente entre os eletrodos de PPy e o eletrólito polimérico. A resistência interna está relacionada com problemas de contato entre na interface eletrodo/eletrólito, quanto melhor a adesão na interface menor a resistência e mais próximo da idealidade está a célula produzida. A área superficial extensa e a porosidade do carbono facilitam o contato na interface diminuindo a resistência interna. A Figura 3.22 mostra a comparação entre os dois eletrodos nos ciclos de carga/descarga, utilizando como eletrólito em ambos os casos a membrana de IPNE3.

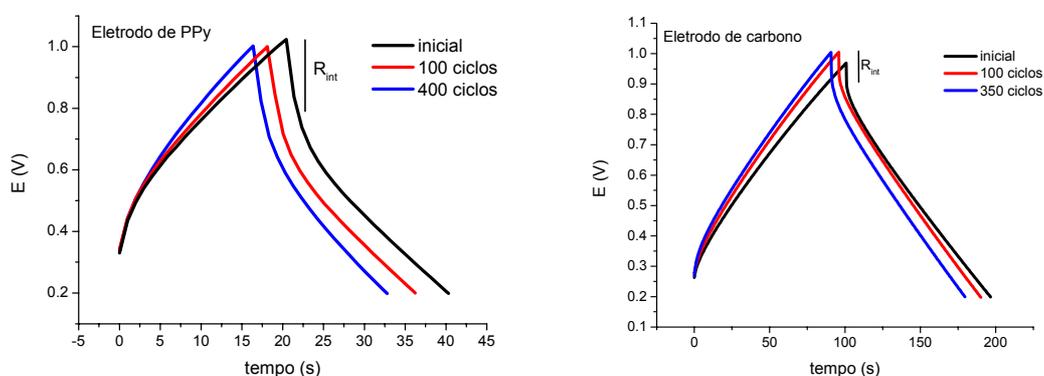


Figura 3. 22. Ciclos de carga e descarga de células capacitivas utilizando a IPNE 3 como eletrólito polimérico e (a) eletrodo de polipirrol (PPy) e (b) eletrodo impresso de carbono (PCE)

Os estudos preliminares foram extremamente satisfatórios quanto à estabilidade e a janela eletroquímica. Entretanto, os valores de capacitância e o método de produção do dispositivo capacitivo ainda poderiam ser otimizados a partir de uma série de modificações tanto do eletrodo impresso de carbono quanto do eletrólito polimérico.

A otimização do eletrodo pode ser realizada modificando as variáveis experimentais tais como a área do eletrodo, a espessura e a composição da camada de carbono ativado.

Espessura da camada de carbono ativado

Foram produzidos eletrodos com duas e três camadas de carbono ativado poroso. Observou-se na Figura 3.23 que a capacitância está diretamente relacionada à área superficial do eletrodo. Ou seja, quanto maior a espessura da camada de carbono ativo maior também a área superficial ativa do eletrodo e maior a corrente gerada, conseqüentemente, maior a capacitância da célula. A capacitância obtida com eletrodo de uma camada de carbono poroso foi igual a 48 mF.cm^{-2} enquanto que para duas camadas foi de 133 mF.cm^{-2} e três camadas 225 mF.cm^{-2} . Entretanto, o aumento das camadas faz com que a resistência interna e a resistividade do material aumentem e a constante de tempo, RC, diminua. Este efeito pode ser verificado tanto por voltametria cíclica quanto por carga e descarga. Os voltamogramas apresentaram um desvio da idealidade (forma retangular), quando ocorre a troca de potencial a corrente não foi imediatamente revertida e o voltamograma assume uma forma mais elíptica. Quanto menor a constante de tempo, RC, maior o atraso na reversão da corrente. Em relação ao tempo de descarga, este aumenta com a espessura da camada de carbono ativo. O capacitor com uma camada de carbono ativado carrega de 0,2-1,0V em 62s enquanto que a célula com duas camadas leva 98s e 3 camadas 185s, conforme mostra a Figura 3.24. Tal fato representa uma desvantagem para as aplicações em que se exige uma rápida carga e descarga do capacitor.

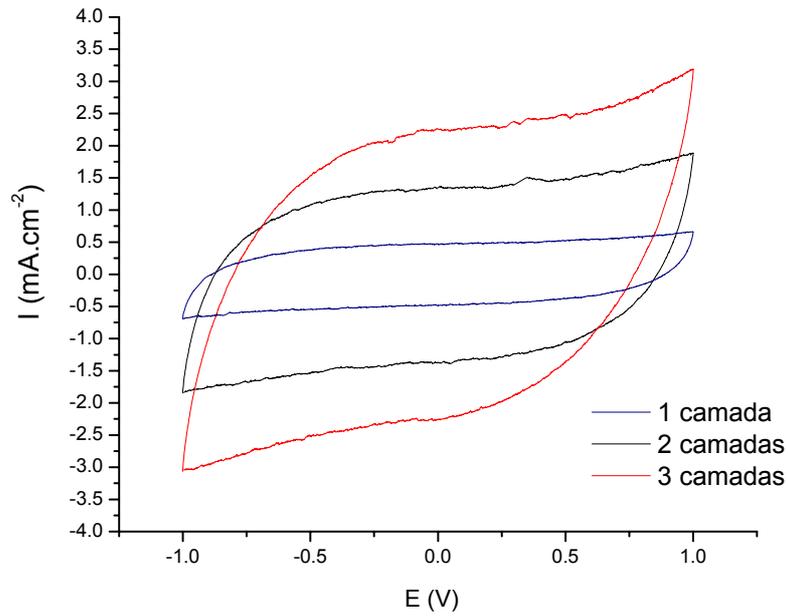


Figura 3. 23. Voltamograma cíclico em células PCE/IPNE3/PCE com eletrodos (PCE) de diferentes espessuras.

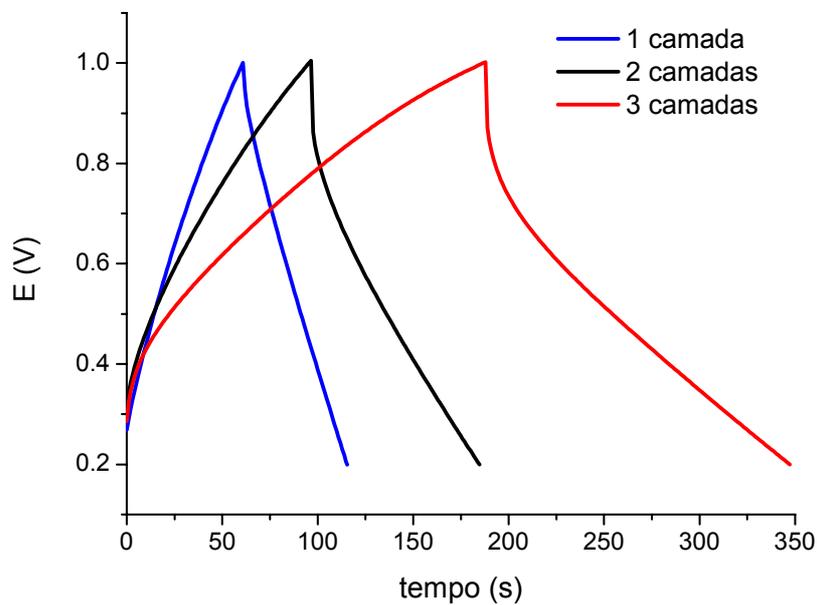


Figura 3. 24. Ciclo inicial descarga e descarga de células capacitivas utilizando a IPNE 3 como eletrólito polimérico e eletrodo impresso de carbono (PCE) com diferentes números de camadas de carbono poroso ativo.

Composição do carbono ativado

Outra variável interessante e importante é a composição do eletrodo de carbono. Para que o carbono ativado poroso se fixe sobre a camada de carbono não-poroso é necessário que em sua composição seja adicionado um solvente (carbonato de propileno) e um polímero com certa adesividade. O polímero utilizado como 'cola', ou polímero de ligação, na composição do PCE foi inicialmente o PVdF devido as propriedades eletroquímicas adequadas deste material e a sua solubilidade em carbonato de propileno. Com o objetivo de utilizar somente um material polimérico de custo mais baixo na fabricação da célula capacitiva foram testados as mesmas IPN do eletrólito como polímero de ligação. Foram preparadas IPNs com sal de lítio (IPN dopada) e sem a adição de sal (IPN). Após a síntese, antes da sua reticulação, o polímero foi dissolvido em NMP e misturado ao carbono ativado na proporção de 10% em massa de polímero em relação à massa total de carbono ativado. A Figura 3.25 mostra a voltametria cíclica dos capacitores utilizando diferentes eletrodos e IPN3 como eletrólito polimérico e polímero de ligação.

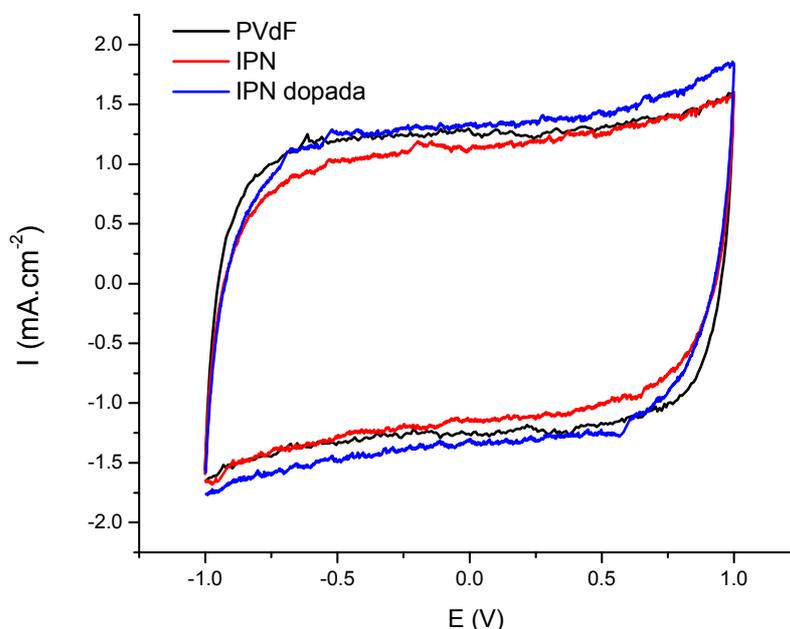


Figura 3. 25. Voltamograma cíclico de capacitores utilizando eletrodos com diferentes polímeros de ligação.

A IPN mostrou-se tão eficaz quanto o PVdF podendo ser um substituto na composição e fabricação dos eletrodos impressos de carbono sem prejudicar suas propriedades. A utilização da IPN dopada com íons de lítio favorece o mecanismo de transferência de carga na interface produzindo células com valores de capacitância levemente superiores. A utilização da IPN representa também um fator de redução de custos.

Tipo de carbono ativo

O tipo de carbono poroso utilizado é responsável por diversas características da camada ativa do eletrodo. Existe uma infinidade de tipos de carbono que podem ser testados com maior ou menor área superficial, diferentes geometrias e distribuição de tamanho dos poros, condutividade, molhabilidade e presença de espécies eletroativas, ou seja, as características eletroquímicas estão intimamente ligadas ao tipo de carbono utilizado. A Figura 3.26 ilustra as afirmações anteriores mostrando o comportamento de três carbonos ativados utilizados dentre os vários carbonos testados na otimização do eletrodo no departamento de eletroquímica da Universidade de Loughborough.

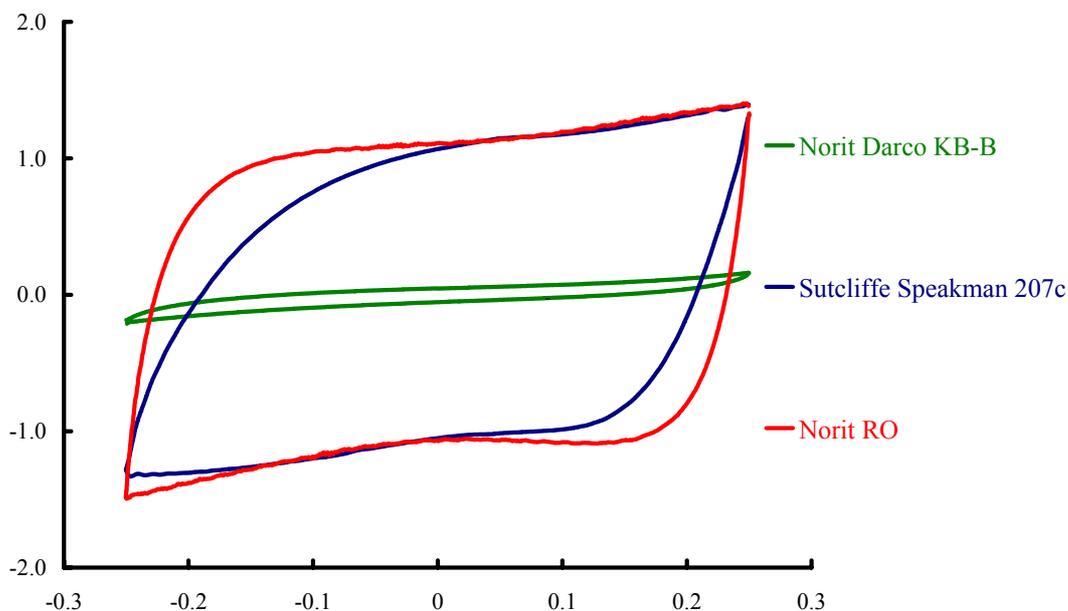


Figura 3. 26. Voltamograma cíclico de eletrodos produzidos com diferentes tipos de carbono ativado.

Três tipos de carbonos foram testados (Norit Darco KB-B, Sutcliffe Speakman e Norit RO). O carbono Norit RO apresentou melhores propriedades eletroquímicas para a aplicação em supercapacitores, ou seja, produz uma corrente elevada que resulta em um alto valor de capacitância e esta corrente pode ser rapidamente revertida quando da mudança de potencial indicando uma pequena resistividade do material.

Preparação de eletrólitos géis

Uma série de modificações foi realizada na síntese da membrana para melhor aproveitar a técnica de impressão e eliminar a etapa de inchamento do material após a cura. O objetivo principal foi produzir o eletrólito polimérico simultaneamente com a síntese da IPN. Uma série de solventes foi utilizada em diferentes proporções de modo a obter um eletrólito polimérico em gel com alta condutividade iônica e que pudesse ser facilmente manuseado antes da cura total. Desta forma foi possível explorar também a maneira de produzir o dispositivo capacitivo, ou seja, foi estudada diversas técnicas de aplicação do eletrólito polimérico no eletrodo de carbono impresso, tais como impressão do eletrólito sobre o eletrodo de carbono, a técnica de “*spin coating*” do eletrólito no eletrodo, a pintura de uma camada espessa de eletrólito e a utilização do eletrólito gel curado, em forma de filme.

As IPNs gel foram sintetizadas utilizando diferentes solventes em proporções variadas. Os primeiros testes realizados visavam reproduzir as mesmas condições da melhor composição da IPNE (IPNE3) utilizando 100% da mistura de EC:PC na proporção de 50:50 em massa. Conforme relatado no capítulo 2, a IPNSal2 produzida desta forma apresentou uma separação de fase do solvente antes da cura e uma pequena condutividade iônica devido à perda de solvente. Uma das soluções foi a utilização de diferentes solventes mantendo a mesma composição da membrana (50% PEG1500 e 30% PMMA). Os solventes, além da mistura de carbonato de etileno e carbonato de propileno (EC:PC) utilizados foram n-metil pirrolidiona (NMP) e carbonato de etileno puro (EC).

As sínteses dos eletrólitos gel foram realizadas utilizando 50% e 100% em massa de NMP ou EC. As membranas contendo 100% de solvente

necessitaram de um tratamento de cura mais prolongado, em alguns casos no caso de EC não houve a formação de um filme. As membranas com 50% de solvente foram avaliadas por DSC, estas apresentaram T_gs levemente inferiores a T_g da IPN3, Figura 3.27. Em relação aos testes eletroquímicos, as membranas foram testadas em células capacitivas por voltametria cíclica. Os valores de capacitância para ambos solventes foram significativamente inferiores aos valores obtidos utilizando a IPNE3. A Figura 3.28 apresenta os voltamogramas cíclicos das células utilizando os eletrólitos em gel. Os valores de capacitância calculados a partir dos voltamogramas foram de 15 e 14 mFcm⁻² para células com eletrólitos gel de 50% NMP e 50% EC, respectivamente.

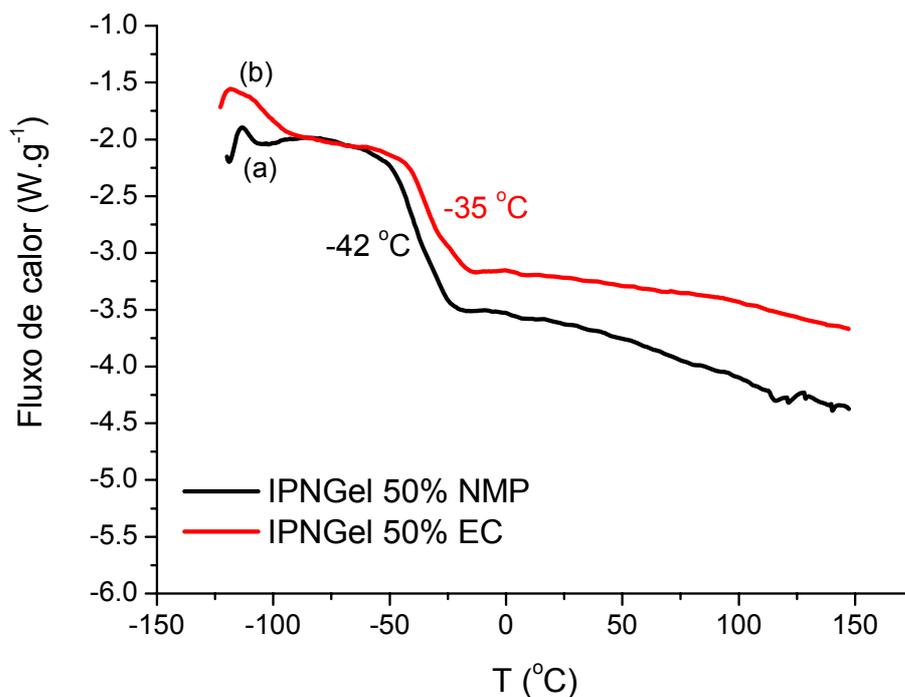


Figura 3. 27. Termogramas de DSC das IPN com solventes (a) 50% de NMP e (b) 50% EC.

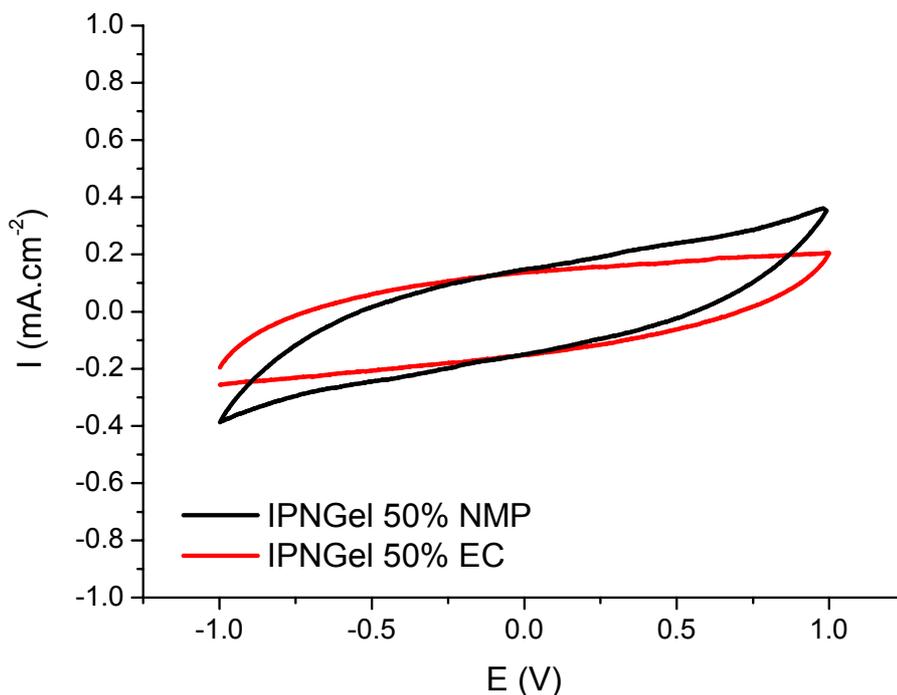


Figura 3. 28. Voltamograma cíclico das IPN com solventes (a) 50% de NMP e (b) 50% EC.

Uma alternativa para a fixação mais efetiva de uma quantidade maior de solvente foi mudar novamente a composição da IPN. O aumento da quantidade de poli(metacrilato de metila) pode aumentar a compatibilidade da IPN com solvente [12]. Novamente foi testada a mistura de solventes EC:PC na proporção de 70% e 100% em massa utilizando a composição da IPN similar a IPN4, ou seja, a única modificação na síntese de IPN é o aumento da razão de MMA 20% para 50%. Neste caso, não houve separação de fase, ocorrendo então a formação de um gel, cuja cura a temperatura ambiente ocorre após 6 horas e na temperatura de 70°C em 2 horas. O produto final é um filme com propriedades adesivas. As membranas foram testadas como eletrólito polimérico apresentando valores de condutividade iônica comparáveis aos obtidos através do inchamento da IPNE3 e IPNE4 e valores de capacitância igualmente satisfatórios quando testadas nas células capacitivas com PCE. A Figura 3.29 apresenta o gráfico de Arrhenius da IPNGel100 e da IPNE4.

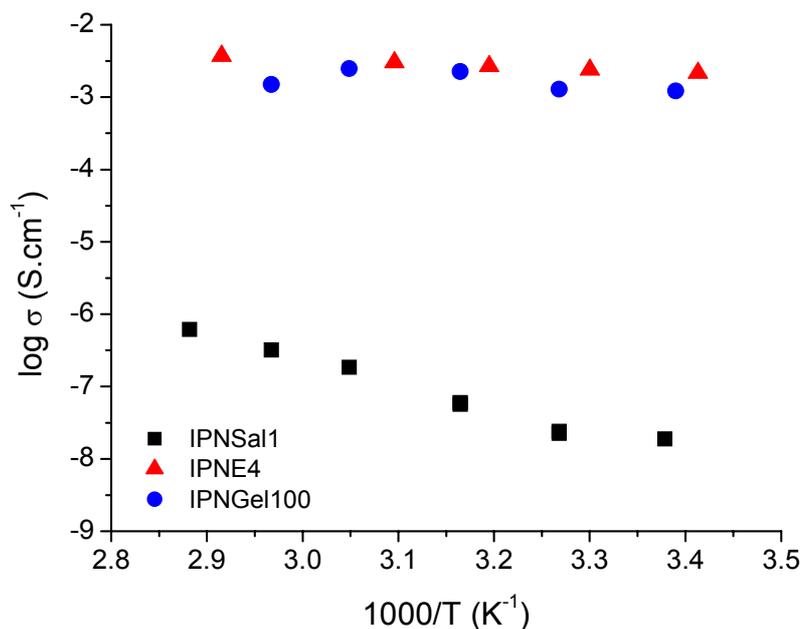


Figura 3. 29. Gráfico de Arrhenius que correlaciona a condutividade com a temperatura.

A membrana sintetizada com 100% de EC:PC e 5% de $LiClO_4$ (IPNGel100) foi utilizada para testar os diferentes métodos de preparação da célula capacitiva. As técnicas de impressão e “*spin coating*” do eletrólito sobre o eletrodo de carbono possuem a vantagem da possibilidade de controle da espessura da camada de eletrólito formado. Entretanto, em ambos os casos ocorreu a formação de uma camada de filme de IPN Gel muito fina provocando o aparecimento de pontos de ruptura da membrana macia e o contato entre os eletrodos.

O terceiro método utilizado foi através do pincelamento do eletrólito sobre o eletrodo e o posterior contato entre os eletrodos, neste caso o procedimento foi semelhante aos dois anteriores com a diferença da obtenção de uma camada mais espessa de eletrólito sem um controle rigoroso da espessura da membrana formada. Não houve o contato entre os eletrodos e a célula capacitiva apresentou um voltamograma cíclico de forma retangular e valores de capacitância de $70-80 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$. O filme formado após a cura na estufa a 70°C foi colocado entre os dois eletrodos de carbono e igualmente testado, a Figura 3.30 mostra o voltamograma cíclico de ambas células capacitivas.

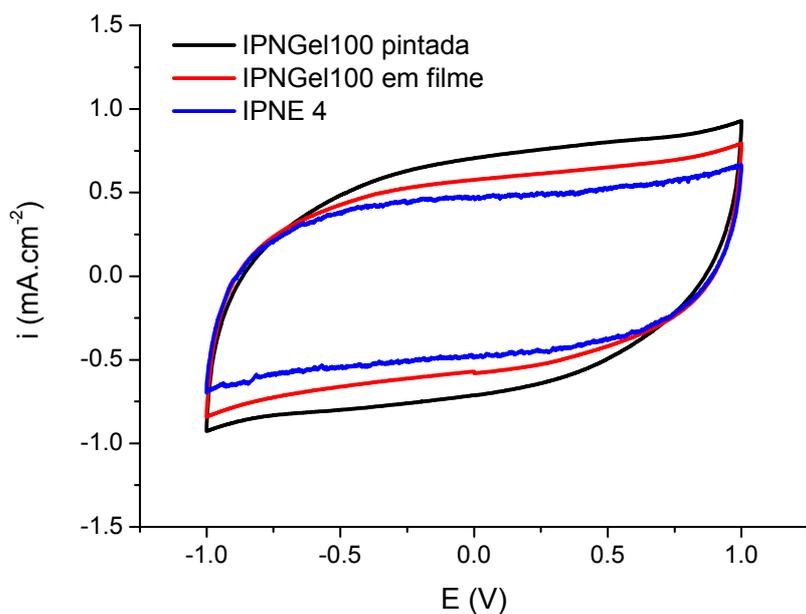


Figura 3. 30. Comparação entre os voltamogramas das células utilizando diferentes métodos de obtenção do eletrólito polimérico de IPN.

A janela eletroquímica dos capacitores utilizando a IPNGel100 como eletrólito foi testado e o resultado obtido é semelhante ao preparado com a IPNE3, conforme mostra a Figura 3.31.

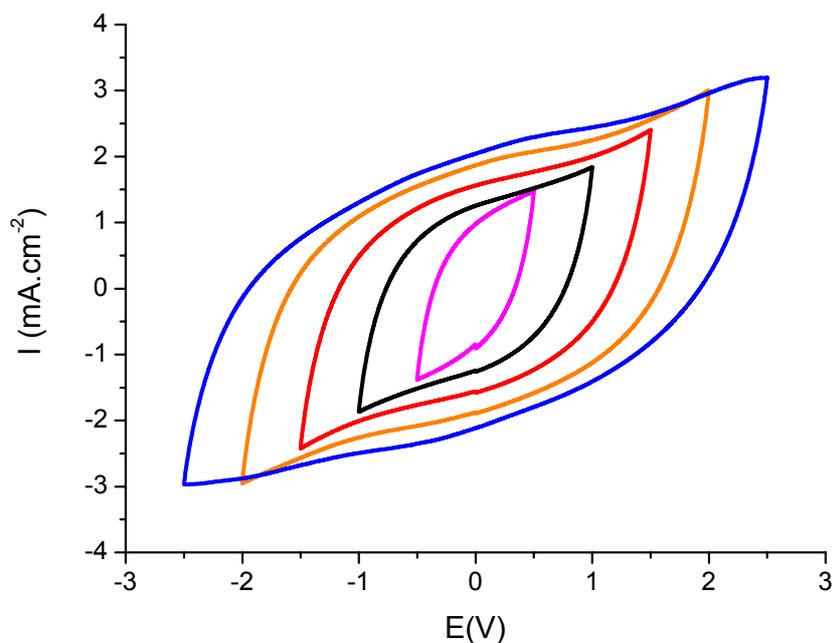


Figura 3. 31. Voltamogramas cíclicos da célula capacitiva PCE/IPNEGel100/PCE em diferentes janelas eletroquímicas

A eficiência da célula frente aos ciclos de carga e descarga foi testada entre 0,1 – 2,0V por 4000 ciclos (Figura 3.32). Observou-se que a eficiência cíclica permaneceu em torno de 95% após os 4000 ciclos, entretanto ocorre um decréscimo no valor da capacitância com os ciclos. A Figura 3.33 mostra a evolução dos valores de eficiência cíclica (η_c) e capacitância da célula frente aos ciclos de carga e descarga.

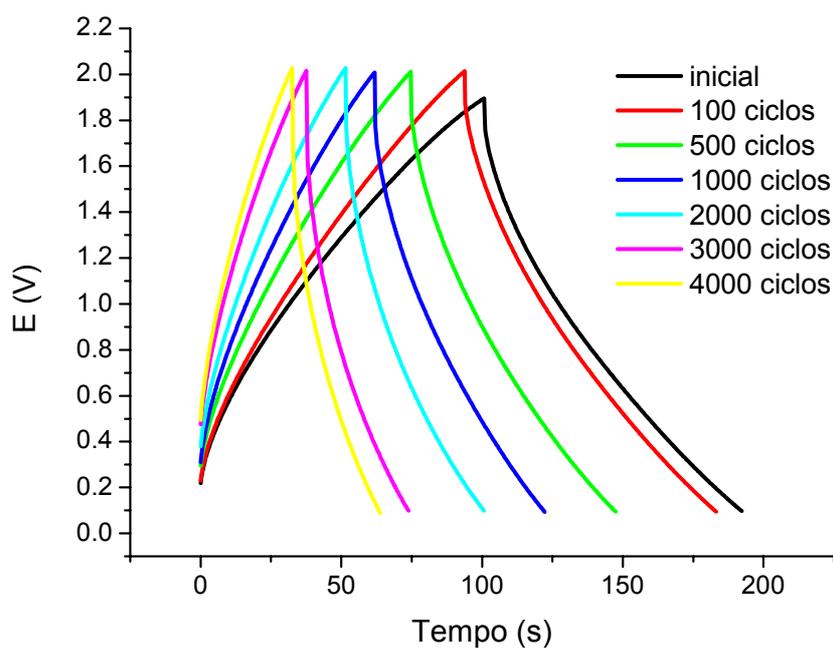


Figura 3. 32. Ciclos de carga e descarga 0,1- 2,0V da célula PCE/IPNGel100/PCE.

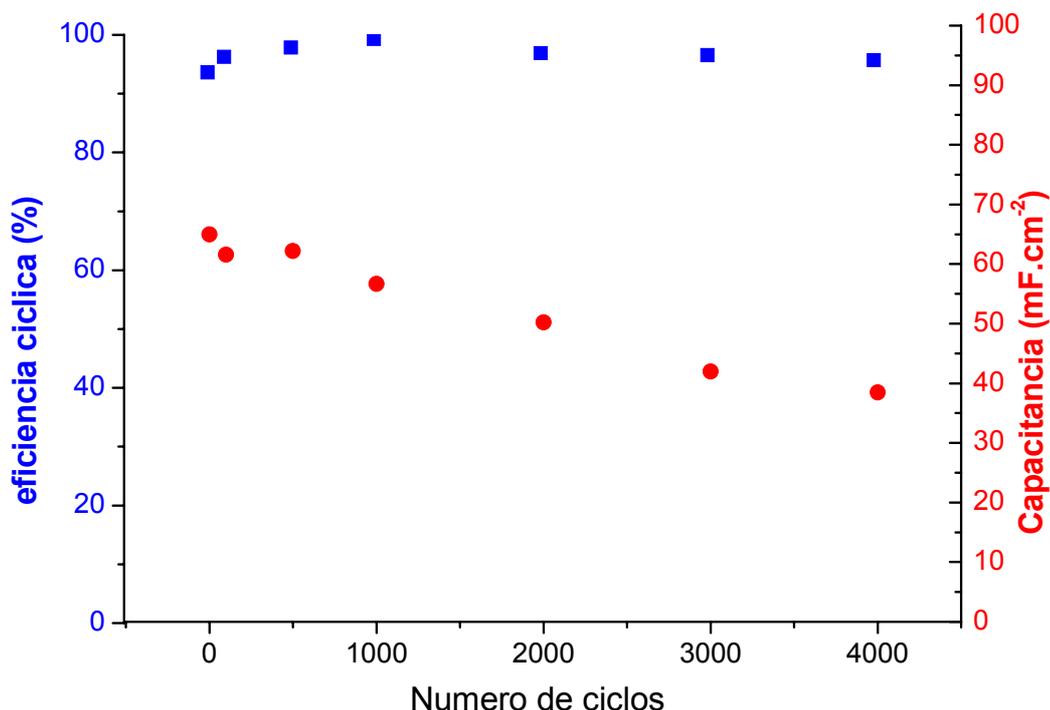


Figura 3. 33. Valores de eficiência cíclica (■) e capacitância (●) em função do número de ciclos de carga e descarga.

Os valores de capacitância (65 mF.cm^{-2}) apresentados são satisfatórios e comparáveis aos encontrados na literatura de supercapacitores [2]. Apesar da queda na capacitância após os 4000 ciclos os resultados indicam que o dispositivo capacitivo produzido apresenta uma elevada ciclabilidade (4000 ciclos). O dispositivo conforme esquema mostrado na Figura 3.34 apresenta ainda uma baixa resistência interna, alta eficiência cíclica e pode ser utilizado numa voltagem de até 2V. O dispositivo capacitivo produzido é leve, flexível e fino e consiste de dois eletrodos impressos de carbono e o eletrólito polimérico sintetizado em uma única etapa (IPNGel100).

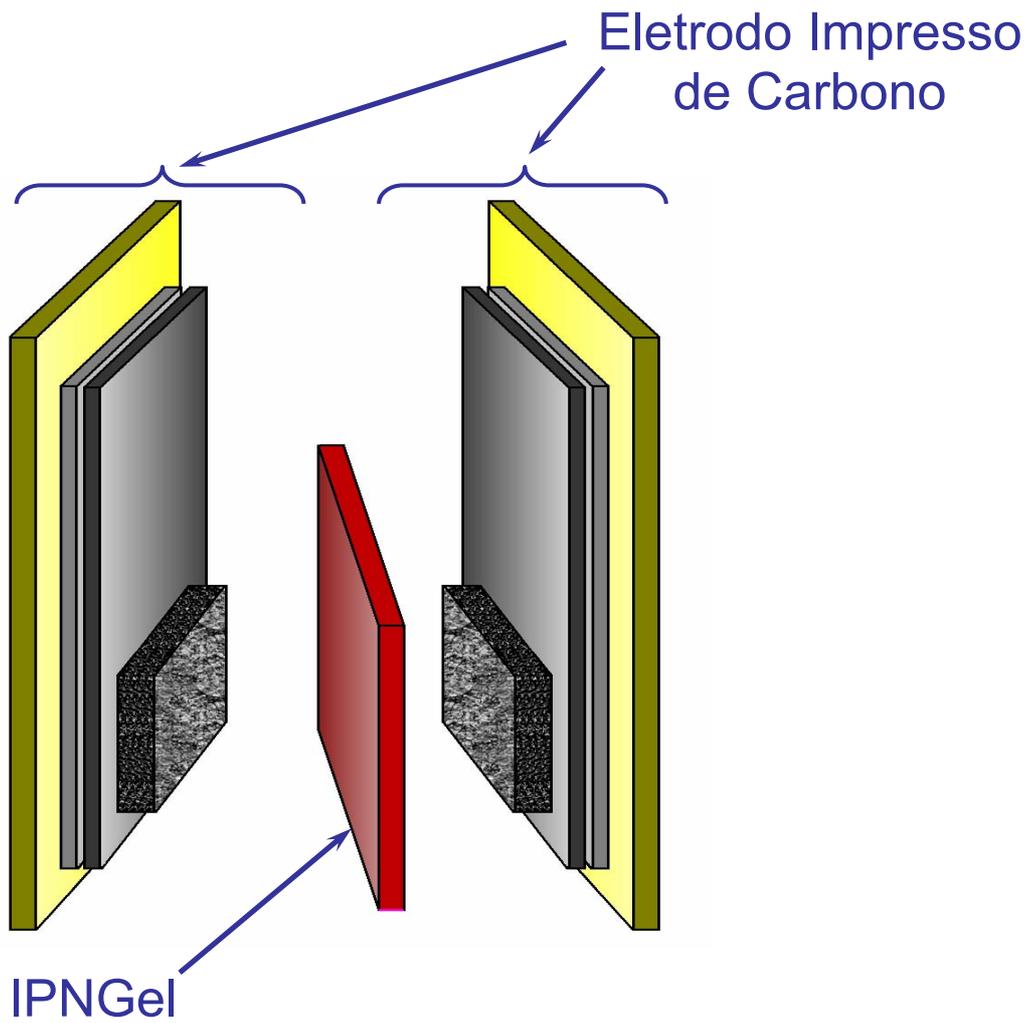


Figura 3. 34. Protótipo da célula de supercapacitor desenvolvida nesta Tese.

3.4. CONCLUSÕES

Os capacitores utilizando eletrodos PPy e diferentes composições de eletrólitos de IPN apresentaram valores de capacitância muito próximos (em torno de 90 F.g^{-1}). A IPN3, entretanto, mostrou-se mais eficiente e estável aos ciclos de carga e descarga (99%). Os valores de eficiência cíclica variaram entre 85-99%. Altos valores de densidade de potência foram alcançados, 250 W.kg^{-1} , e valores de densidade de energia em torno de 30 W.h.kg^{-1} .

As novas IPNEs mostraram-se mais estáveis e eficientes após 1000 ciclos quando comparadas a eletrólitos comerciais, PVdF-HFP e PU385.

A tecnologia de impressão de eletrodo é uma excelente alternativa para fabricação de eletrodos quando se deseja projetar um dispositivo comercial. Além disso, permite testes rápidos de diversas variáveis.

O estudo de variáveis na preparação do eletrodo impresso de carbono mostrou que aumentando o número de camadas de carbono ativo aumentam também os valores de capacitância das células, entretanto, ocorre uma diminuição na constante de tempo, RC. A IPN mostrou ser um excelente polímero de ligação para o carbono ativado, permitindo a utilização de um único polímero em todo o dispositivo. O carbono ativado possui uma grande influência nos valores de capacitância e muitos outros carbonos ativados podem ser testados buscando um capacitor com valores de capacitância maiores.

O solvente e o sal de lítio podem ser adicionados durante a cura formando um eletrólito gel *in situ*, eliminando a etapa de inchamento (dopagem) no processo de obtenção do eletrólito de IPN. A adição durante a síntese permite um maior controle na composição final da IPNE, principalmente no que diz respeito a quantidade de sal de lítio.

A melhor composição encontrada em relação ao eletrólito foi a rede de poliuretana formada com 50% em massa de PEG1500 e 50% em massa de PMMA reticulado com 100% EC/PC e 5%LiClO₄.

O protótipo de supercapacitor produzido apresenta as seguintes características, leve, flexível, fino (espessura $\sim 1 \text{ mm}$) e pode ser facilmente adaptado a diferentes aplicações sem restrição de forma.

3.5. REFERÊNCIAS

1. C. A. Vincent e B. Scrosati, *Modern Batteries*, Arnold, London UK, (1997).
2. A. Burke, Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *Journal of Power Sources*, 91 (2000) p. 37-50.
3. X. J. Liu e T. Osaka, All-solid-state electric double-layer capacitor with isotropic high-density graphite electrode and polyethylene oxide/LiClO₄ polymer electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) p. 3982-3986.
4. Y. Kibi, T. Saito, M. Kurata, J. Tabuchi e A. Ochi, Fabrication of high-power electric double-layer capacitor, *Journal of Power Sources*, 60 (1996) p. 219-224.
5. T. Osaka, X. J. Liu, M. Nojima e T. Momma, An electrochemical double layer capacitor using an activated carbon electrode with gel electrolyte binder, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) p. 1724-1729.
6. C. A. Furtado, P. P. De Souza, G. G. Silva, T. Matencio e J. M. Pernaut, Electrochemical behavior of polyurethane ether electrolytes/carbon black composites and application to double layer capacitor, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) p. 1629-1634.
7. R. J. Latham, S. E. Rowlands e W. S. Schlindwein, Supercapacitors using polymer electrolytes based on poly(urethane), *Solid State Ionics*, 147 (2002) p. 243-248.
8. S. A. Hashmi, R. J. Latham, R. G. Linford e W. S. Schlindwein, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93 (1997) p. 4177.
9. W. G. Pell, B. E. Conway e N. Marincic, Analysis of non-uniform charge/discharge and rate effects in porous carbon capacitors containing sub-optimal electrolyte concentrations, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491 (2000) p. 9-21.
10. C. Arbizzani, M. Mastragostino e L. Meneghello, Characterization by Impedance Spectroscopy of a Polymer-Based Supercapacitor, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) p. 2223-2228.
11. C. Arbizzani, M. Mastragostino e L. Meneghello, Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) p. 21-26.
12. A. Clemente, S. Panero, E. Spila e B. Scrosati, Solid-state, polymer-based, redox capacitors, *Solid State Ionics*, 85 (1996) p. 273-277.
13. S. A. Hashmi, R. J. Latham, R. G. Linford e W. S. Schlindwein, Conducting Polymer-based electrochemical redox supercapacitor using proton and lithium ion conducting polymer electrolyte, *Polymer International*, 47 (1998) p. 28-33.

14. S. A. Hashmi e H. M. Upadhyaya, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) p. 883.
15. C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon e C. Laberty-Robert, Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) p. 905-912.
16. C. Hu e C. Wang, Effects of electrolytes and electrochemical pretreatments on the capacitive characteristics of activated carbon fabrics for supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 125 (2004) p. 299-308.
17. S. Nohara, H. Wada, N. Furukawa, H. Inoue, M. Morita e C. Iwakura, Electrochemical characterization of new electric double layer capacitor with polymer hydrogel electrolyte, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) p. 749-753.
18. W. C. Chen e T. C. Wen, Electrochemical and capacitive properties of polyaniline- implanted porous carbon electrode for supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 117 (2003) p. 273-282.
19. G. Arabale, D. Wagh, M. Kulkarni, I. S. Mulla, S. P. Vernekar, K. Vijayamohan e A. M. Rao, Enhanced supercapacitance of multiwalled carbon nanotubes functionalized with ruthenium oxide, *Chemical Physics Letters*, 376 (2003) p. 207-213.
20. M. Mastragostino, C. Arbizzani e F. Soavi, Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors, *Solid State Ionics*, 148 (2002) p. 493-498.
21. P. Romero, *Electrochemistry Communications*, 5 (2003) p. 149-153.
22. K. S. Ryu, K. M. Kim, Y. J. Park, N. G. Park, M. G. Kang e S. H. Chang, Redox supercapacitor using polyaniline doped with Li salt as electrode, *Solid State Ionics*, 152 (2002) p. 861-866.
23. P. Sivaraman, V. R. Hande, V. S. Mishra, C. S. Rao e A. B. Samui, All-solid supercapacitor based on polyaniline and sulfonated poly(ether ether ketone), *Journal of Power Sources*, 124 (2003) p. 351-354.
24. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. C. K. e A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1977) p. 578 - 580.
25. A. Rugde, J. Davey, I. Raistrick e S. Gottesfeld, Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*, 47 (1994) p. 89-107.
26. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie e G. Sabouraud, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.*, 29 (2000) p. 283-293.
27. E. Spila, S. Panero e B. Scrosati, Solid-state dion battery, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) p. 1651-1653.
28. R. C. D. Peres, M. A. Depaoli, S. Panero e B. Scrosati, A New

- Electrode for a Poly(Pyrrole)-Based Rechargeable Battery, *Journal of Power Sources*, 40 (1992) p. 299-305.
29. R. C. D. Peres, V. F. Juliano, M. A. Depaoli, S. Panero e B. Scrosati, Electrochromic Properties of Dodecylbenzenesulfonate Doped Poly(Pyrrole), *Electrochimica Acta*, 38 (1993) p. 869-876.
 30. B. L. Funt e A. F. Diaz, *Organic Electrochemistry: an Introduction and a Guide*, Marcel Dekker, New York, (1991).
 31. X. J. Liu e T. Osaka, Properties of electric double-layer capacitors with various polymer gel electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) p. 3066-3071.
 32. O. Stern, *Z ELKTROCHEM ANGEW P*, 30 (1924) p. 508.
 33. D. C. Grahame, The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity, *Chemical Reviews*, 41 (1947) p. 441 - 501.
 34. E. Frackowiak e F. Beguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39 (2001) p. 937-950.
 35. J. Wang, B. M. Tian, V. B. Nascimento e L. Angnes, Performance of screen-printed carbon electrodes fabricated from different carbon inks, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) p. 3459-3465.
 36. W. C. Chen, T. C. Wen e H. S. Teng, Polyaniline-deposited porous carbon electrode for supercapacitor, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) p. 641-649.
 37. J. H. Park, J. M. Ko, O. O. Park e D. W. Kim, Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber, *Journal of Power Sources*, 105 (2002) p. 20-25.
 38. H. Talbi, P. E. Just e L. H. Dao, Electropolymerization of aniline on carbonized polyacrylonitrile aerogel electrodes: applications for supercapacitors, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (2003) p. 465-473.
 39. J. H. Park e O. O. Park, Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes, *Journal of Power Sources*, 111 (2002) p. 185-190.
 40. A. Di Fabio, A. Giorgi, M. Mastragostino e F. Soavi, Carbon-poly(3-methylthiophene) hybrid supercapacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001) p. A845-A850.
 41. W. G. Pell e B. E. Conway, Quantitative modeling of factors determining Ragone plots for batteries and electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*, 63 (1996) p. 255-266.
 42. S. A. Hashmi, R. J. Latham, R. G. Linford e W. S. Schindwein, Polymer electrolyte based solid state redox supercapacitors with poly(3-methyl thiophene) and polypyrrole conducting polymer electrolytes, *Ionics*, 3 (1997) p. 177-183.

CAPÍTULO 4

DRUG DELIVERY

Revisão Bibliográfica	161
Materiais e Métodos	177
Resultados e Discussão	183
Conclusões	192
Referências	193

4.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1.1. Introdução

Atualmente, existe um grande interesse no estudo de materiais multifuncionais. Estes materiais possuem propriedades especiais que possibilitam a sua aplicação em áreas de conhecimento diversas. Por exemplo, eletrólitos poliméricos têm sido utilizados em dispositivos eletroquímicos como baterias [1,2], supercapacitores e sensores [3-6]. Esses materiais são flexíveis e capazes de conduzir íons. Aditivos com características plastificantes são geralmente utilizados para melhorar a condutividade iônica a temperatura ambiente de eletrólitos poliméricos. Muitas vezes, a adição de tais plastificantes compromete as propriedades mecânicas do eletrólito resultando em materiais mais próximos a líquidos viscosos do que sólidos propriamente ditos [7-10].

Na área farmacêutica, por exemplo, quando se deseja transportar medicamentos através da pele é importante que o material utilizado como reservatório do medicamento seja flexível, tenha propriedades adesivas, seja não tóxico e que a sua estrutura favoreça o transporte do medicamento, que no caso deve estar na forma iônica. No método de iontoforese o transporte transdérmico de medicamentos iônicos com fim terapêutico ocorre por meio da aplicação de uma corrente galvânica.

O mecanismo de condução iônica dos eletrólitos poliméricos, descrito no capítulo 2, pode ser utilizado como modelo para estudar o comportamento de condução do medicamento na forma iônica dissolvido na matriz de IPN devido à similaridade desses sistemas. A liberação do medicamento pode ser facilitada pela utilização de plastificantes que nesse caso são chamados aceleradores químicos de penetração transdérmica ou/e da técnica de iontoforese [11,12].

Este capítulo consiste na discussão de alguns fatores a serem considerados para desenvolver eletrólitos poliméricos para a aplicação em iontoforese, abrindo assim uma nova área de aplicação desses materiais. Polímeros utilizados como reservatórios de medicamentos serão citados, bem como os tipos de medicamentos que podem ser transportados através da pele. Detalhes da técnica de iontoforese e

os resultados obtidos utilizando as IPNs desenvolvidas nesta Tese para o transporte de hidrocloreto de lidocaína serão apresentados e discutidos.

4.1.2. Métodos de Absorção de Medicamentos

Os métodos clássicos de transporte de medicamento incluem diferentes rotas de absorção, tais como a ingestão pelo pulmão, pelo sistema digestivo e injeção muscular [13]. Todos estes métodos possuem uma série de vantagens e limitações que serão discutidas a seguir.

A ingestão via oral é amplamente utilizada, mas alguns medicamentos não podem ser administrados desta maneira devido ao gosto, outros são parcialmente destruídos pelo sistema digestivo diminuindo sua eficiência, outros provocam efeitos adversos ao processo digestivo. A administração oral é também mais difícil de ser controlada, em casos de ingestão freqüente pode ser rejeitada pelo organismo do paciente. Existe ainda o efeito cíclico associado com a ingestão regular via oral, com relação à concentração de medicamento no sangue, esquematicamente mostrado na Figura 4.1.

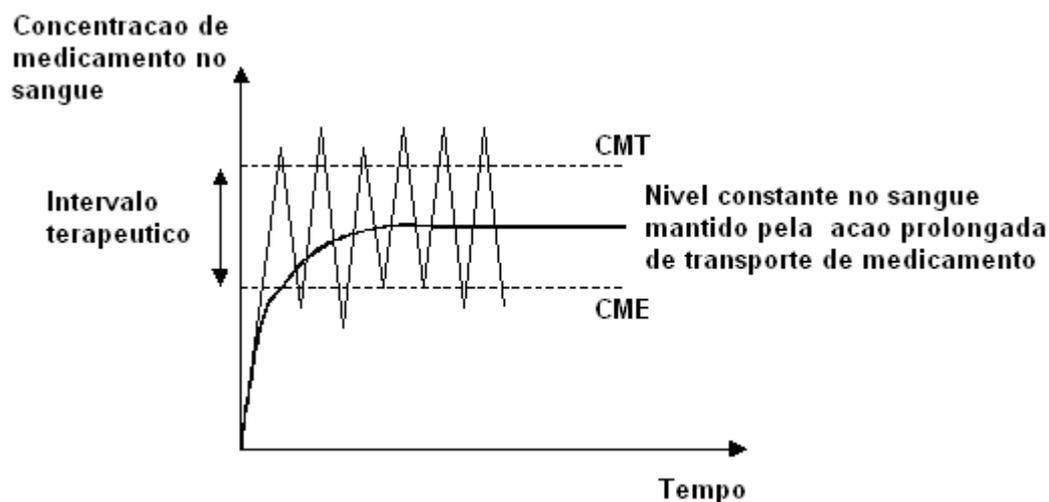


Figura 4. 1. Absorção de medicamentos administrados por via oral em função do tempo (CME = concentração mínima efetiva, CMT = concentração mínima tóxica).

Em um sistema ideal deseja-se que a concentração de medicamento na corrente sangüínea seja mantida entre a concentração mínima efetiva (CME) e a concentração mínima tóxica (CMT). Avanços na ingestão oral têm ocorrido através de formulações que permitem a liberação lenta do medicamento dentro dos limites

de concentração máximo e mínimo, diminuindo os efeitos colaterais e aumentando a tolerância ao medicamento [14].

A administração parenteral de drogas é mais precisa e facilmente controlada que a ingestão oral. Entretanto, é uma técnica invasiva impraticável em tratamentos ambulatoriais muito extensos. A preferência por métodos não invasivos, quando possível, diminui a chance de infecções e contaminações, especialmente do vírus da AIDS. Uma alternativa interessante é o transporte de medicamentos através da pele. A administração transdérmica de agentes terapêuticos é facilmente controlada e a maior dificuldade encontrada nesta técnica é a transposição da barreira exercida pelas camadas da pele. A penetração do medicamento pode ser facilitada pela utilização de aceleradores químicos que facilitam a entrada do medicamento criando nova rotas de penetração na pele ou pela utilização de métodos que utilizam corrente galvânica, tal como a iontoforese.

O mercado de “*pacthes*” transdérmicos cresceu consideravelmente nos últimos anos. O primeiro “*pacth*” aprovado em 1981 visava à prevenção de náuseas e vômitos. Desde então, mais de 35 produtos foram aprovados pela “*Food and Drug Administration*” (FDA), dentre estes produtos treze tipos de medicamentos diferentes têm sido utilizados [15]. O mercado americano de produtos transdérmicos movimentou aproximadamente 1.2 bilhões de dólares em 2001, com a comercialização de onze medicamentos: fentanil, nitroglicerina, estradiol, etinilestradiol, acetato de noretindrone, testosterona, clonidina, nicotina, lidocaina, prilocaina, e scopolamina. Dois novos produtos foram recentemente aprovados para a utilização em “*pacth*” adesivos, o contraceptivo (etinilestradiol e norelgestromino) e o adesivo para tratar de problemas urinários relacionados com a bexiga (oxibutinino) [16]. A Figura 4.2. apresenta o percentual de vendas mundial dos medicamentos administrados através de “*pacth*” transdérmico.

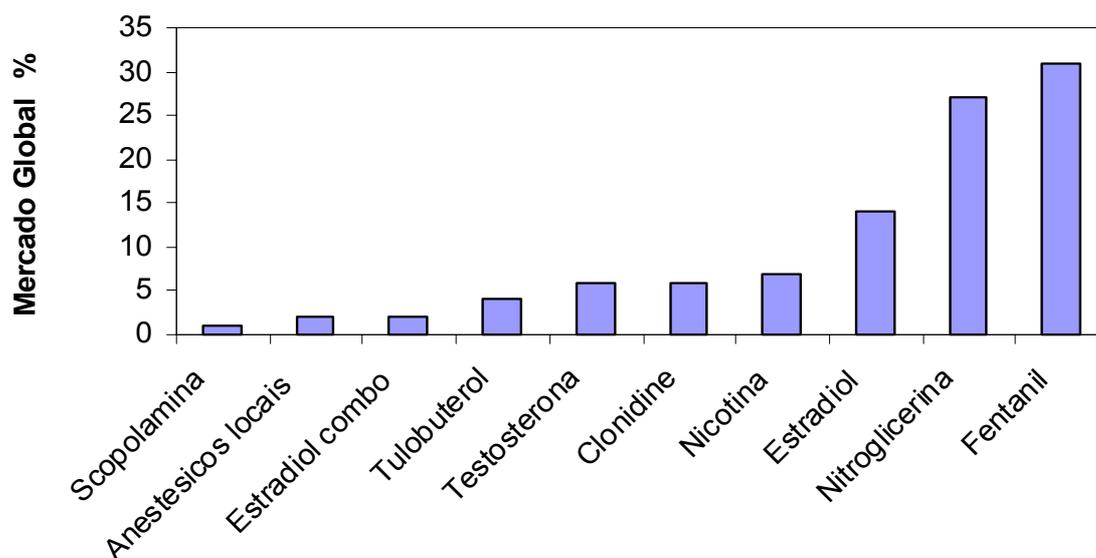


Figura 4. 2. Distribuição percentual de vendas de “patch” transdérmico.

Nem todos os tipos de medicamentos existentes podem ser administrados através da pele, muitas moléculas não são capazes de penetrar apenas pela difusão passiva. Nestes casos, o método de iontoforese auxilia na difusão de moléculas grandes que apresentam uma maior dificuldade de penetração pela via transdérmica passiva. A novocaina, por exemplo, pode ter seu transporte acelerado significativamente com o uso de um gradiente de voltagem, ou seja, o medicamento difunde através da pele chegando a corrente sanguínea pela aplicação de corrente galvânica (iontoforese). Alguns pesquisadores têm explorado o uso dessa técnica para o transporte de cloreto de lítio (LiCl) no tratamento de pacientes maníacos depressivos, uma vez que a administração oral não é a mais adequada nesse caso. Pesquisas nessa área têm como objetivo principal de melhorar os sistemas de administração desses medicamentos com a otimização da resposta dos antidepressivos [11,12]. Iontoforeses é também utilizada para a administração de certos anestésicos locais e mais recentemente a administração de peptídeos e proteínas. [17-23]

4.1.3. Características da pele

A pele é o maior órgão do corpo humano e oferece uma barreira de alta integridade contra o ambiente externo. Desta forma, a pele consiste no maior

obstáculo na administração de medicamentos via transdérmica. Compostos carregados e moléculas grandes possuem maior dificuldade de atravessar a pele. Muitas das substâncias com utilidade terapêutica se tornam carregadas na presença de pH fisiológico e outras tantas possuem alto peso molecular e conseqüentemente não podem ser transportadas através da pele. O transporte de pequenos íons pode ser acelerado pela aplicação de uma corrente elétrica, como já mencionado anteriormente [24,25].

Apesar de a iontoforese ser considerada uma técnica segura, alguns efeitos não desejáveis na pele podem ocorrer durante o tratamento. Efeitos cutâneos como pequenas lesões e queimaduras podem ocorrer quando se utiliza uma corrente muito elevada ou em aplicações durante um longo período de tempo [26]. Os efeitos da corrente elétrica na pele e simulação de sensações, dores e efeito nos músculos foram estudados por Prausnitz [27].

As propriedades eletroquímicas da pele humana foram avaliadas com pele de cadáver por espectroscopia de impedância eletroquímica [28-31]. As propriedades da pele foram comparadas na presença e na ausência de auxiliares químicos de penetração como o dodecil N,N-dimetilamino acetato e Azone. Existem duas micro rotas de penetração através da pele, a rota intercelular e a transcelular. A adição de aceleradores químicos auxilia na penetração intercelular, pois interagem com os grupos de lipídios e as regiões aquosas presentes na pele humana. Os aceleradores aparentemente abrem novas rotas de penetração e diminuem a resistência ôhmica [32,33]. Estudos realizados por B.W. Barry [15,16] relatam a eficiência de vários tipos de compostos aceleradores de penetração de medicamentos através da pele e propõem um mecanismo através de estudos de DSC, denominado teoria de partição lipídio proteína (*LPP theory*).

O papel dos aceleradores químicos de penetração e detalhes da técnica de iontoforese no transporte transdérmico está discutido mais detalhadamente no decorrer deste capítulo.

4.1.4. Transporte Transdérmico por Iontoforeses

A história da técnica de iontoforese foi recentemente revisada por Chien e Banga [34] e Helmstadter [35]. A técnica de iontoforese é bastante antiga, as

primeiras propostas para a utilização da corrente elétrica em sistemas de transporte de medicamento (*“drug delivery”*) iniciaram na metade do século 18. Os maiores progressos foram feitos no século 19 por Benjamin Ward Richardson (1828-1896), Hermann Munk (1839-1912), William James Morton (1846-1920), Stephane Leduc (1853-1939) e Fritz Frankenhauser (1868). Os primeiros experimentos documentados foram realizados no início do século 20 por Leduc e confirmaram que a corrente elétrica auxilia o transporte transdérmico de medicamentos. Até o início do século 20, o transporte de medicamentos mediante a aplicação de uma corrente elétrica era denominado *“cataphoresis”*: O termo iontoforese foi introduzido por Frankenhauser antes de 1908. Em 1936, Ichihashi chegou à primeira aplicação terapêutica prática da iontoforese quando ele reduziu o suor da palma da mão (hiper hidrólise) [36]. Em 1959, Gibson e Cook [37] fizeram o oposto usando a técnica de inserção de pilocarpina para aumentar o suor e fazer diagnóstico de cístico fibroso.

A Figura 4.3. mostra um esquema do sistema de transporte de medicamento utilizando o método de iontoforese.

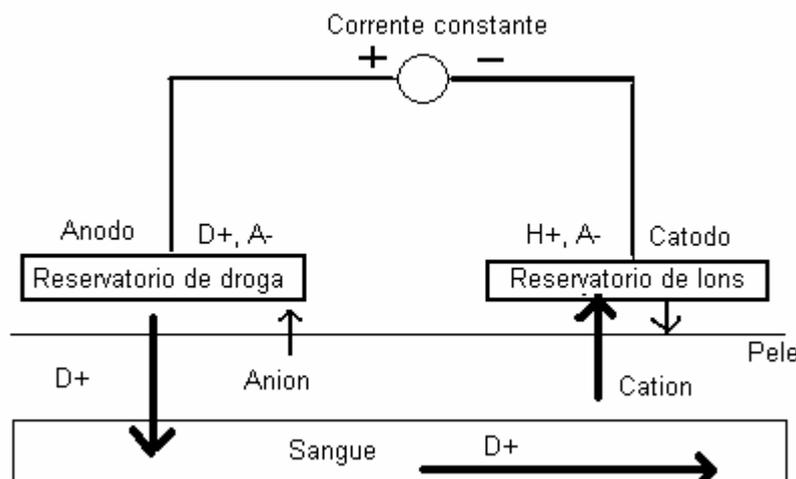


Figura 4. 3. Sistema típico de iontoforese anódica. D^+ é a droga carregada positivamente com o contra-íon A^- .

Quando a fonte de corrente é ligada o fluxo de corrente passa do ânodo através do reservatório de droga. A corrente então passa pela pele e pelas camadas abaixo da pele e volta ao reservatório inativo (cátodo) completando o circuito. À

medida que a corrente passa pelo sistema o medicamento é transportado através da pele sendo a seguir absorvido pela corrente sanguínea. As drogas aniônicas são transportadas de maneira similar através do cátodo.

O maior desafio nesta área é o desenvolvimento de um dispositivo portátil, viável economicamente e eficaz, com formulação semi-sólida compatível com a pele. A iontoforese pode também ser aplicada quando se deseja remover alguma substância da corrente sanguínea, neste caso se utiliza a iontoforese reversa.

A toxicidade dos materiais usados para esse tipo de aplicação consiste um outro ponto que deve ser levado em consideração no projeto de um dispositivo comercial [38]. Os aspectos de segurança e relevância clínica também devem ser levados em conta. Parâmetros experimentais como a concentração de medicamento na membrana, a corrente aplicada e o efeito do pH são importantes para a obtenção de um sistema adequado e competitivo comercialmente [20,39,40]. Fatores como a segurança em função do tempo de uso, a confiança do paciente e o sucesso comercial desta técnica ainda estão por ser comprovados clinicamente e muito ainda pode ser desenvolvido nesta área.

O transporte de medicamento por iontoforese pode ser benéfico no tratamento de desordens de pele tal como câncer de pele, psoríase, dermatites, úlceras venosas, quinóides e cicatrizes. Investigações na área de iontoforese reversa podem trazer resultados interessantes como uma medida não invasiva de importantes moléculas do corpo humano [41].

4.1.5. Descrição da técnica de iontoforese

Um diagrama esquemático de um sistema de iontoforese foi mostrado anteriormente na Figura 4.3. Neste esquema é possível identificar as partes principais, que são os eletrodos, o reservatório de medicamentos e a fonte de corrente.

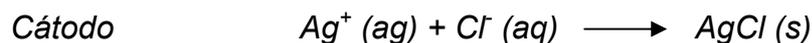
Eletrodos

Os eletrodos são responsáveis por converter a corrente elétrica em corrente iônica. O eletrodo doador fica em contato com o reservatório de medicamento e o eletrodo auxiliar em contato com o reservatório oposto, o que permite o fechamento

do circuito. Eles podem ser eletrodos inertes (aço inoxidável e platina) ou eletrodos de sacrifício (prata/cloreto de prata). As reações que ocorrem nos eletrodos de Ag/AgCl estão representadas a seguir:



Entretanto, $\text{Ag}^+(\text{aq})$ na presença de $\text{Cl}^-(\text{aq})$ forma o precipitado de AgCl na superfície do cátodo o que da origem ao segundo eletrodo:



Fonte de corrente

A fonte de corrente direta (DC) é a mais utilizada na iontoforese transdérmica, entretanto foi demonstrado que a utilização de métodos DC são sujeitos a uma grande variação do fluxo de medicamento com o tempo comparado a corrente alternada (AC). O Fluxo de medicamento permanece mais constante quando se utiliza a iontoforese AC [42,43]. Para evitar danos à pele os experimentos de iontoforese são normalmente realizados utilizando se densidades de corrente inferiores a $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

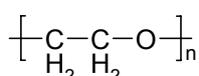
Reservatórios e medicamentos

Exemplos de materiais e medicamentos utilizados em sistemas de iontoforese serão discutidos a seguir.

4.1.6. Reservatório de medicamentos

Existe um grande número de matrizes poliméricas que podem ser utilizadas como reservatório de medicamento para transporte transdérmico passivo e por iontoforese. Os polímeros estudados para esta aplicação são na maioria solúveis ou incháveis em água.

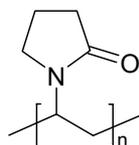
Poli(óxido de etileno)(PEO) - eletrólito polimérico



Poli(óxido de etileno), POE foi o primeiro polímero utilizado como eletrólito sólido. Polímeros ionicamente condutores tradicionalmente usados como eletrólitos

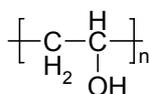
poliméricos são bons candidatos a reservatório de moléculas ou medicamentos que podem ser transportadas por iontoforese. Como exemplo, os filmes de POE, são capazes de dissolver moléculas de cloreto de lítio (LiCl) e lidocaina.HCl. Estes medicamentos quando dissolvidos em POE apresentaram transporte eficaz por iontoforese. O número de transporte de cátion calculado para o sistema LiCl/POE é de aproximadamente 0,4 e de cerca de 0,12 para lidocaina.HCl/POE [11,12]. POE tem a vantagem de ser um polímero que tem aprovação do órgão que regula a utilização de substâncias na área alimentícia e farmacêutica e é amplamente usado nessas áreas.

Poli(vinilpirrolidina) – PVP



PVP é um polímero solúvel em água utilizado como hidrogel em formulações com quitosana [44], compósito de poli(estireno-co- metacrilato de N-dimetilaminoetil) formando micro esferas [45], IPN com poli (ácido acrílico) [46], metilcelulose de hidroxipropil. A presença do PVP num sistema binário apresenta um aumento na permeabilidade do medicamento em relação ao homopolímero [47] e por isso tem grande importância na área farmacêutica.

Poli(álcool vinílico) – PVA



O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero também solúvel em água capaz de formar hidrogéis devido a possível reticulação física do polímero. A reticulação ocorre depois do processo repetido de congelamento e aquecimento cíclico utilizando amostras dissolvidas no meio aquoso [48]. A utilização de polímeros solúveis em água é muito interessante para a aplicação farmacêutica, pois elimina a necessidade de solventes orgânicos. Semi-IPN de PVA, poli(etileno glicol) e poli(acrilamida reticulada) (PMA) tem sido estudadas como potencial reservatório para a liberação controlada de insulina [49].

absorção de água e de compostos bioativos permitindo a liberação do medicamento por difusão. Os hidrogéis reticulados são considerados biocompatíveis e bem tolerados. As reticulações iônicas não são permanentes formando géis reversíveis. Estes exibem boa sensibilidade ao inchamento devido a mudanças de pH quando comparadas aos hidrogéis permanentes, tal fato amplia a aplicação deste tipo de gel, sendo usado também em condições extremas de pH, ácido ou básico [52]. A quitosana pode formar semi-IPN com poli(óxido de etileno), o produto exhibe sensibilidade ao pH [53].

Redes de Polímeros Interpenetrantes - IPNs

Os hidrogéis heterogêneos originados da mistura de polímeros, copolímeros segmentados e redes de polímeros interpenetrantes foram investigados para a aplicação em sistema de transporte controlado de medicamento. Conforme discutido no capítulo 1, na maioria dos casos estes hidrogéis apresentam micro ou macro fases de separação. Quanto aos aspectos práticos as propriedades esperadas destes materiais para a aplicação em transporte de medicamentos são: (i) novos mecanismos para melhorar a cinética de liberação; (ii) processabilidade; (iii) biodegradabilidade; (iv) biocompatibilidade; (v) melhoramento das propriedades mecânicas; e (vi) funcionalidade adicional. Através da combinação físico-química de cada componente dos hidrogéis heterogêneos, as matrizes podem ser otimizadas quanto à liberação de medicamento, a dose, e os parâmetros fármaco-cinéticos [54]. Complexos de poli(vinilpirrolidina)-co-poli(ácido acrílico) (PVP-PAA) e ácido acrílico fotopolimerizados foram estudados para a liberação de cafeína. Neste estudo, foram reportados a taxa de liberação de medicamento na semi-IPN e a dependência do pH [46]. No caso de IPNs compostas de redes hidrofóbicas de poliuretana e redes hidrofílica/hidrofóbica de polímeros vinílicos, o grau de reticulação da poliuretana e o grau de hidrofobicidade do polímero vinílico são fatores críticos na liberação de medicamentos. Neste tipo de IPN a relação entre a composição das duas redes é igualmente importante nas propriedades do produto final [55]. IPNs envolvendo PEG, PAM e PVA foram preparadas para a aplicação em transporte de diastase, uma enzima digestiva. Os efeitos dos parâmetros experimentais como a variação da composição química, percentagem de diastase na membrana, pH, temperatura de liberação e peso molecular do PEG mostram ter

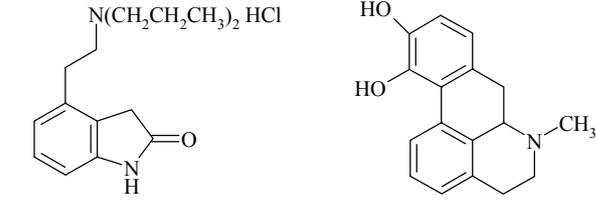
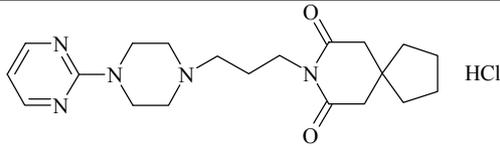
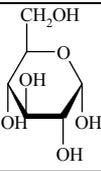
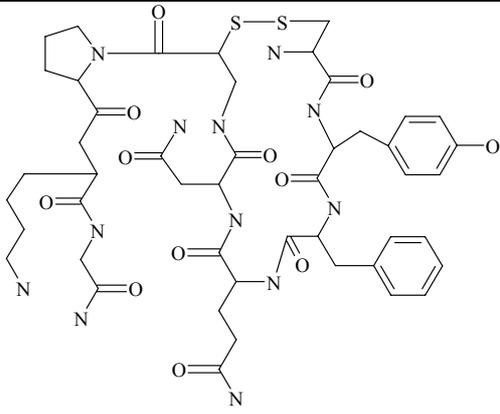
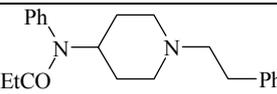
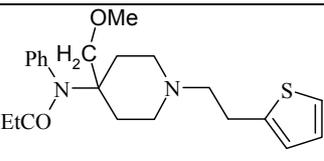
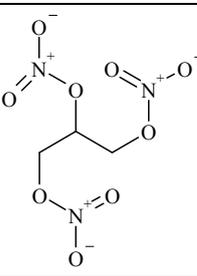
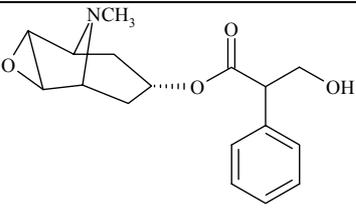
uma grande influencia no coeficiente de difusão do medicamento através da pele [56].

IPN contendo poli(etileno glicol) diacrilato e gelatina apresentam propriedades adesivas com relação à pele superiores aos bioadesivos comerciais. O agente antiinflamatório acetato metilprednisolona foi colocado na IPN e a eficácia do efeito de antiinflamatório foi testada *in vivo* com resultados promissores [57]. Semi-IPN hidrofílicas com cadeias de poli(álcool vinílico) (PVA), poli(etileno glicol) (PEG) e poliacrilamida reticulada (PMA) foram sintetizadas e o transporte de insulina foi testado. Os resultados evidenciam a viabilidade de tais polímeros [49].

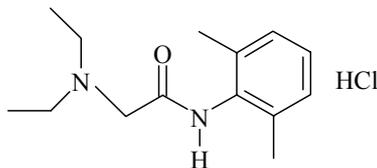
4.1.6. Medicamentos transportados por Iontoforese

Existe um grande número de medicamentos que podem ser transportados por iontoforese. Os medicamentos mais utilizados comercialmente estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1. Estrutura das moléculas de medicamento transportadas por iontoforese

Medicamento	Estrutura
'Ropinirole.HCl' e Apomorfina	 <p>Ropinirole.HCl Apomorfina</p>
'Buspirone.HCl'	 <p>HCl</p>
'Glucose (α-D-Glucose)'	
'Vasopressin'	
'Fentanil'	
'Sufentanil'	
Nitroglicerina	
'Scopolamina'	

Lidocaina. HCl (Hidrocloreto de lidocaina)



A lidocaina é um dos tipos de medicamento que pode ser transportado efetivamente via transdérmica. A aplicação local do medicamento é facilitada pela utilização da técnica de iontoforese [58].

As propriedades condutoras do hidrocloreto de lidocaina (LidHCl) em propileno glicol (PG) foram estudadas por condutimetria. Propileno glicol é um solvente conhecido por acelerar a penetração de medicamento através da pele, e a mobilidade das diferentes espécies iônicas presentes no sistema. A condutividade molar foi estudada em diferentes concentrações entre 0,4 e 10 mM. Para concentrações acima de 1,2 mM foram observados agregação de espécies iônicas. Neste caso, existe uma forte evidência da formação de pares iônicos de LidH^+Cl^- . Quando a concentração é maior do que 10 mM cerca de 15% dos eletrólitos são formados pelas espécies LidH^+Cl^- [59]. A formação de pares iônicos faz com que a condutividade diminua e, portanto a concentração do eletrólito é um fator importante a ser considerado.

Na maioria dos sistemas contendo lidocaina os eletrodos utilizados são Ag/AgCl, o que previne variações de pH durante a reação eletroquímica no eletrodo com a produção de íons de cloreto no cátodo. Nos sistemas a base de lidocaina, o reservatório de medicamento em geral é composto por polímeros a base de hidrogéis que possuem uma boa aderência à pele e são facilmente moldados ao corpo. O fluxo de medicamento é normalmente medido em unidade de $\text{mA}\cdot\text{min}^{-1}$. A carga total transportada em sistemas usando lidocaina é geralmente $17\text{mA}\cdot\text{min}^{-1}$, que atinge rapidamente o efeito analgésico desejado minimizando os efeitos de irritação causados a pele pela aplicação da corrente elétrica [60]. Adrenalina é geralmente adicionada à composição do “patch” junto com a lidocaina. A adição de adrenalina aumenta o efeito analgésico provavelmente pelo efeito vasoconstrictor deste medicamento. O pH da formulação do medicamento fica em torno de 4.5 em que a lidocaina e a adrenalina são ambas carregadas positivamente. Um sistema automatizado de transporte controlado de lidocaina foi recentemente comercializado

[60] e consiste basicamente em um controlador, um reservatório de medicamento (ânodo circular) e um reservatório de retorno (cátodo oval) ambos contendo eletrodos de Ag/AgCl. Este sistema de transporte de lidocaina foi produzido para fazer com que o anestésico local em contato com a pele alcançasse a corrente sanguínea relativamente rápido.

4.1.7. Aceleradores Químicos de Penetração Transdérmica

A penetração de medicamentos pela pele pode ser acelerada através de métodos físicos (iontoforese e fonoforese) e pela adição de agentes químicos de penetração. Todos estes métodos são individualmente eficientes e podem ter sua performance melhorada quando utilizados simultaneamente [61]. Como a pele atua como uma barreira para o transporte de medicamento, somente as moléculas com propriedades físico-químicas adequadas (baixo peso molecular, solubilidade adequada, etc.) podem ser utilizadas para o transporte transdérmico. A tecnologia dos aceleradores de penetração possibilita a administração transdérmica de um número significativamente maior de medicamentos [62].

Os agentes químicos auxiliam na permeação da molécula através da pele. Esses agentes atuam na pele alterando a natureza físico-química do '*stratum corneum*', principalmente da camada mais superficial, aumentando assim a permeabilidade devido à redução da resistência a difusão. Estes compostos aumentam a permeabilidade na pele aumentando simultaneamente o coeficiente de partição e a atividade termodinâmica do medicamento na pele. Alguns aceleradores são os ácidos graxos, álcoois graxos e terpenos. A estrutura química dos agentes de penetração tais como extensão de cadeia, polaridade, nível de insaturação e presença de grupos especiais, pode modificar as interações entre o '*stratum corneum*' e os agentes de penetração, melhorando significativamente o transporte de medicamento [63,64].

Outra classe de aceleradores químicos de penetração são os denominados terpenos. Os terpenos são encontrados na natureza, principalmente em plantas como constituintes de óleos naturais. Muitos são hidrocarbonetos, mas compostos contendo oxigênio como álcool, aldeído e cetona também estão nesta classe de

compostos. Os terpenos consistem em blocos de isopreno, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}=\text{CH}_2$, classificados de acordo com a quantidade de unidades de isopreno.

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1. Materiais

Membranas IPN3 e IPN4 sintetizadas e caracterizadas nos capítulos anteriores. Lidocaina.HCl (Sigma – 98%), propileno glicol (PG, Aldrich, 99%), etileno glicol (EG, Aldrich, 99%), poli(etileno glicol) (PEG200, Aldrich, 98%) e (PEG400, Aldrich, 98%). Agentes químicos de penetração 2-pirrolidinona (E1, Aldrich, 99%) e 1-dodecil-2-pirrolidinona (E2, Aldrich, 99%).

Os reagentes utilizados para a determinação da quantidade de isocianato livre na membrana de IPN foram ácido acético (Aldrich, solução aquosa 0,3M), ácido nítrico (Aldrich, solução aquosa 0,5M), cloreto de sódio (Aldrich, solução aquosa 1,0M), nitrato de sódio (Aldrich, 99%), sulfanato de amônio (Aldrich, 99%), N-(1-naftil) etileno diamina dihidrocloride (Aldrich, 99%) e 4,4 – metil dianilina (MDA – Aldrich, 99%).

Membrana artificial de celofane (Medicell International LTD – Tubo para diálise, 12-14000 Daltons) e eletrodos de prata e cloreto de prata foram utilizados como recebidos.

4.2.2. Método colorimétrico para a determinação de aminas primárias aromáticas

Para que um produto possa ser utilizado na indústria farmacêutica uma série de exigências relacionada à segurança do produto deve ser observada. A IPN desenvolvida neste trabalho consiste em poliuretana de óleo de mamona e polietileno glicol, produtos utilizados sem restrições com aprovação na área médica e farmacêutica. Entretanto, a síntese da poliuretana utiliza compostos de isocianatos que reagem com os grupos hidroxilas do óleo de mamona e do PEG ocorrendo então a formação do polímero. Os isocianatos são compostos tóxicos e alguns deles extremamente nocivos à saúde, como o tolueno diisocianato (TDI). A quantidade de isocianato livre no produto final não deve exceder a 20 ppm, de acordo com os órgãos fiscalizadores da indústria farmacêutica e alimentícia. O método colorimétrico para a determinação de aminas aromáticas foi utilizado para

determinar a quantidade de isocianato nas membranas de IPN que servirão de reservatório de medicamento para o transporte por iontoforese.

Curva de Calibração do MDA

A solução de MDA foi preparada com concentrações padrões de 0,5; 1; 2; 3 e 5 $\mu\text{g ml}^{-1}$ em água bidestilada. Um volume igual a 10 ml foi retirado de cada solução padrão, o frasco foi resfriado a 0°C, e seguir adicionado 5 ml de solução ácida (0,3 M ácido acético/0,5 M ácido clorídrico (50/50 v/v)), 2 ml de acetona e 1 ml da solução de nitrato de sódio (5 mg ml^{-1}), a solução ficou a baixa temperatura por 10 minutos. A solução ácida reage com o nitrato de sódio formando ácido nitroso (HNO_2) *in situ*. A Figura 4.4. mostra a diazotização do MDA.

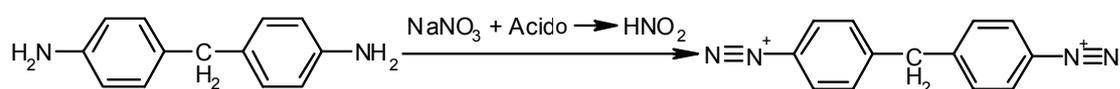


Figura 4. 4. Reação do MDA com o ácido nitroso

Depois da formação do produto da reação entre o MDA e o ácido, 2 ml de sulfamato de amônio foram adicionados a solução para reagir com o excesso de ácido nitroso. O ácido foi neutralizado para prevenir a diazotização e o auto-acoplamento do N-1-naftil etilenodiamina (agente de acoplamento) que pode interferir na coloração final. A reação de neutralização do ácido ocorre em 10 minutos. A última etapa consistiu na adição de 2 ml do agente de acoplamento que forma o composto colorido, o complexo diazo (Figura 4.5). O volume do balão volumétrico foi completado adicionando-se água. O desenvolvimento da cor leva aproximadamente 20 minutos.

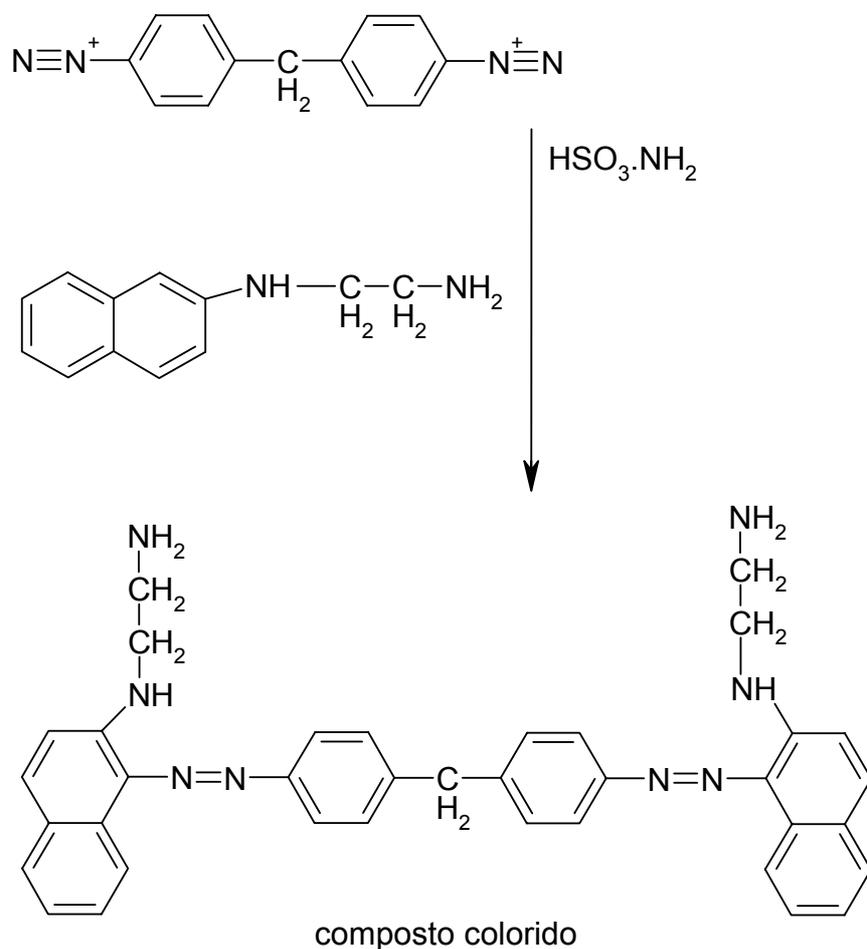


Figura 4. 5. Formação do complexo colorido diazo

A absorvância foi medida utilizando um espectrômetro de UV/Vis no comprimento de onda constante de 550nm utilizando células de quartzo de 4 cm de trajetória ótica. A Figura 4.6. mostra a curva de calibração do MDA obtida neste estudo.

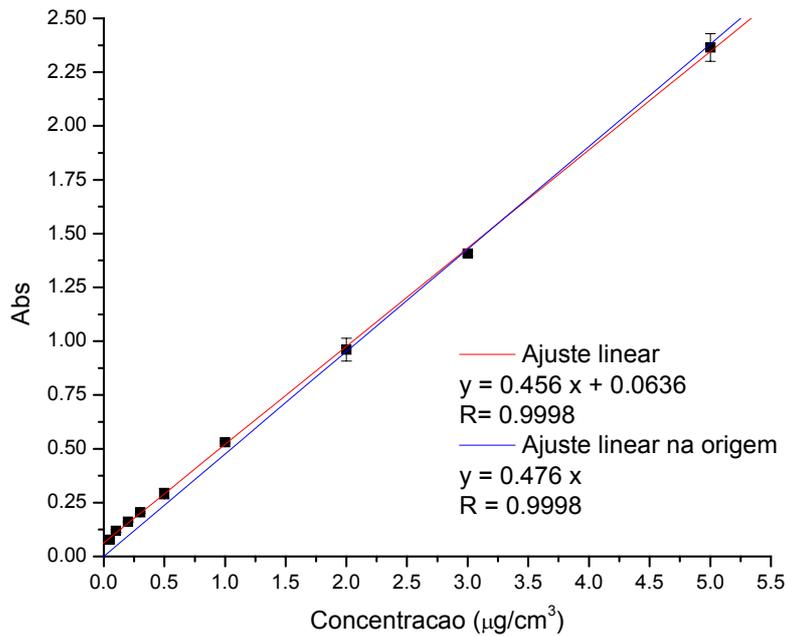


Figura 4. 6. Curva de calibração do MDA.

Preparação das amostras

As amostras de poliuretana foram digeridas em 5 ml de solução ácida durante 2 horas a 70 °C. O isocianato livre reage com a água formando um composto de dianilina. A Figura 4.7 apresenta a reação entre o 4,4, metileno diisocianato (MDI) com a água formando o MDA. A amostra sólida foi lavada duas vezes com 2 ml e 3 ml de solução ácida num total de 10 ml. O procedimento similar ao da curva de calibração foi realizado para cada amostra.

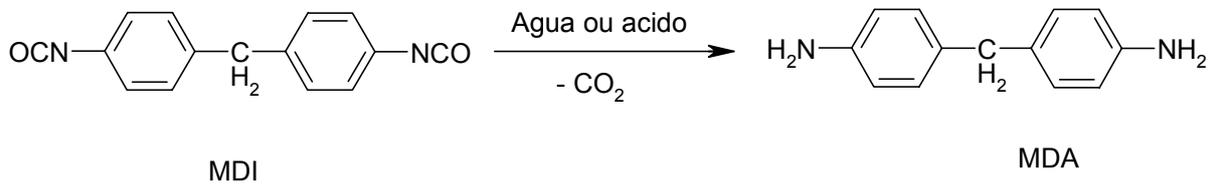


Figura 4. 7. Hidrólise do isocianato MDI.

4.2.3. Caracterização das membranas de IPN como reservatório de medicamento

As membranas de IPN, como reservatório de medicamento, foram caracterizadas conforme o grau de inchamento, espectroscopia de impedância eletroquímica e pelos testes de transporte passivo e por iontoforese de membranas contendo lidocaina.HCl dissolvida em diferentes solventes. Os solventes testados foram: água, poli(etileno glicol) com 200 g.gmol^{-1} (PEG200), poli(glicol etileno) com 400 g.gmol^{-1} (PEG400), propileno glicol (PG), etileno glicol (EC) e misturas em diferentes proporções de PEG400 e PG.

Os filmes de IPN contendo lidocaina.HCl dissolvida em solventes foram analisados por impedância eletroquímica entre dois eletrodos de aço inoxidável. Os equipamentos utilizados para as análises foram o potenciostato Solartron SI 1287 e o analisador de frequência Solartron 1250 no intervalo de frequência de 65MHz to 10mHz e amplitude de corrente igual a 10mV.

A quantidade de lidocaina.HCl transportada foi analisada por ultravioleta (UV/vis) no comprimento de onda fixo de 263 nm. O equipamento utilizado foi o UNICAM UV1 Mod. V1.08.

4.2.4. Testes de iontoforese para transporte de medicamento

Os testes de transporte de medicamento passivo e por iontoforese foram realizados em células de vidro, conforme mostra esquematicamente a Figura 4.8. A membrana de celofane serve como barreira ao transporte de medicamento simulando a função exercida pela pele; a solução salina de NaCl simula o plasma e os eletrodos utilizados nos testes foram de prata e cloreto de prata. Alíquotas de 5ml foram retiradas a cada 15 minutos durante 6 horas. A cada retirada uma nova quantidade de solução fresca foi recolocada no recipiente (volume total 25 ml). A corrente foi mantida constante durante os experimentos. Foram realizados estudos com diferentes solventes e correntes na faixa de 0-8 mA, além da avaliação do desempenho de agentes químicos que aceleram penetração transmembrana.

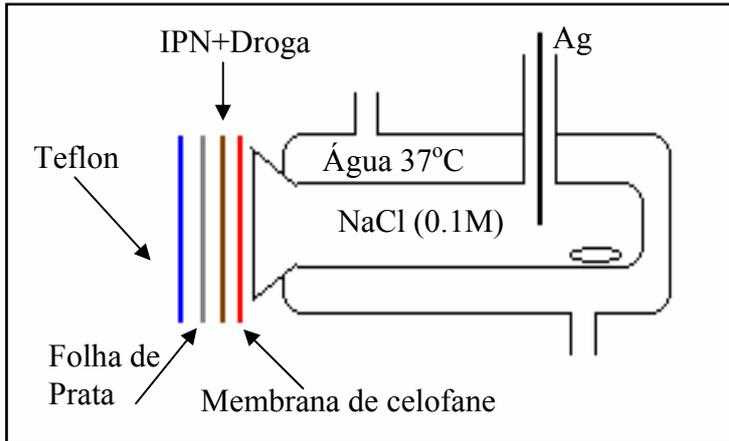


Figura 4. 8. Modelo esquemático da célula teste de transporte transdérmico

A determinação da quantidade de lidocaina transportada foi analisada por ultravioleta. A absorbância das alíquotas foram medidas no comprimento de onda fixo de 263nm e a concentração determinada através da curva de calibração da lidocaina.HCl, conforme mostra a Figura 4.9.

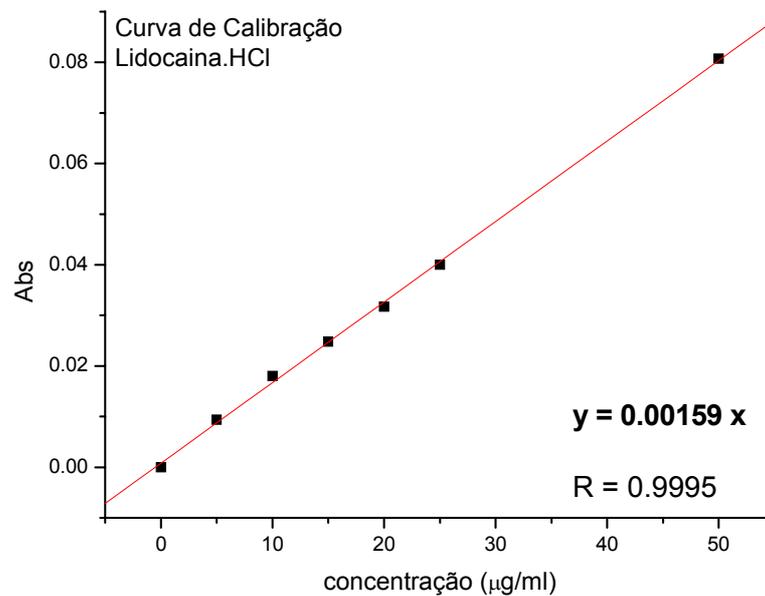


Figura 4. 9. Curva de calibração da lidocaina.HCl

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As novas IPNs sintetizadas apresentam um grande potencial como material multifuncional. As redes de polímeros interpenetrantes de poliuretana de óleo de mamona/poli(etileno glicol) e poli(metacrilato de metila) que foram testadas como eletrólito polimérico para supercapacitores foram também estudadas como reservatório de medicamento para transporte transdérmico. As composições escolhidas para este estudo foram as das membranas IPN3 e IPN4 que apresentaram os melhores resultados nos testes como eletrólito polimérico.

4.3.1. Determinação da quantidade de isocianato livre na IPN

Para que um material possa ser utilizado na indústria farmacêutica é necessária uma rigorosa avaliação sobre a toxicidade do produto. A membrana de IPN foi sintetizada a partir de materiais na maioria atóxicos e na ausência de solventes orgânicos, entretanto alguns reagentes apresentam restrições quanto ao uso em produtos farmacêuticos. A maior preocupação consiste na provável presença de resíduos de isocianato livre no produto final. O isocianato utilizado na fabricação das membranas é tóxico e oferece um risco à saúde do paciente quando em quantidade superior a 20 ppm. A determinação da quantidade de isocianato livre foi feita através da identificação das aminas primárias, produto da hidrólise do isocianato, pelo método colorimétrico.

Todas as membranas de IPN foram analisadas quanto ao teor de isocianato livre e os resultados mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2. Valores de isocianato livre nas membranas de IPN

	Abs	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Quantidade (ppm)
IPN 1	0,197	0,41	114
IPN 2	0,101	0,21	58
IPN 3	0,147	0,31	85
IPN 4	0,136	0,28	79
IPN 5	0,108	0,27	63
IPN 6	0,149	0,31	86
IPN 7	0,135	0,28	78
IPN 8	0,165	0,35	96

O teste indicou que a quantidade de isocianato livre capaz de migrar da membrana entrando em contato com a pele do paciente foi superior as exigências dos órgãos fiscalizadores. Os valores encontrados, entretanto, estão na mesma ordem de grandeza do valor máximo do permitido. A redução na quantidade de isocianato livre pode ser obtida através de algumas alterações na síntese da membrana, tais como o aumento no tempo de reação e a utilização de razões de NCO/OH mais próximas de 1,0, evitando o excesso do isocianato livre. Uma outra solução a ser estudada é a utilização de isocianatos que não são nocivos à saúde.

Os testes de transporte transdérmico foram realizados para avaliar a eficiência das IPNs como reservatório de medicamento, com ressalvas quanto à toxicidade do material. Tendo em vista que a proposta inicial deste trabalho não incluía a aplicação do material em sistema de transporte de medicamento os cuidados quanto à toxicidade da membrana não foram levados em consideração na etapa de síntese. Desta forma, a aplicação efetiva do sistema para o uso farmacêutico deve ser acompanhada de alguns ajustes na composição das IPNs para a produção de um material mais seguro.

4.3.2. Testes de Iontoforese

Os filmes de IPN3 foram inchados em soluções saturadas de lidocaina.HCl (LidHCl) em diferentes solventes. A primeira opção de solvente foi a água, devido ao alto grau de solubilidade do medicamento e o uso irrestrito na indústria farmacêutica. A IPN apresentou um grau de inchamento em torno de 50% em solução aquosa, entretanto devido ao caráter hidrofóbico da membrana foi observada uma rápida eliminação da água absorvida quando o filme era removido da solução, num tempo inferior a 10 minutos. Desta forma, o desafio foi encontrar um solvente adequado em termos de segurança para a aplicação farmacêutica, que fosse capaz de dissolver a lidocaina.HCl, compatível com a IPN e ainda facilitasse o transporte transdérmico do medicamento. Foram estudados os seguintes solventes: propileno glicol (PG), etileno glicol (EG), poli(glicol etileno) com peso molecular de 200 e 400 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PEG200 e PEG400). Resultados preliminares de condutividade iônica, inchamento e solubilidade indicaram que o propileno glicol (devido à alta condutividade iônica) e o PEG400 (alto teor de inchamento) seriam os melhores

solventes para a formação do gel com a IPN. Estudos de transporte por iontoforese foram realizados com IPN3/PEG400/ LidHCl e IPN3/PG/LidHCl e com misturas destes solventes em 3 composições distintas.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados de solubilidade do medicamento, inchamento, quantidade de medicamento na membrana e condutividade iônica obtida pela análise de espectroscopia de impedância. O transporte por iontoforese foi conduzido através de uma membrana artificial de celofane usando uma célula iontoforética modificada.

Tabela 4. 3. IPN3 contendo lidocaina.HCl. Resultados de solubilidade, inchamento e condutividade.

Solventes (PG/PEG400)	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
Solubilidade (g.g ⁻¹)	0,7	0,56	0,38	0,26	0,12
Inchamento (%)	15	11	13	8	35
Lidocaina.HCl (%)	6,5	6,2	4,9	2,1	4,2
Condutividade (S.cm ⁻¹)	8,9x10 ⁻⁷	8,9x10 ⁻⁷	8,1x10 ⁻⁷	7,7x10 ⁻⁷	1,7x10 ⁻⁷

Os filmes de IPN3 são mecanicamente estáveis mesmo após o inchamento em soluções saturadas de lidocaina.HCl em PG, PEG400 e misturas destes solventes. Os filmes incham 15% em PG e 35% em PEG400. Surpreendentemente, o grau de inchamento das membranas na mistura de solventes foi menor que a dos polímeros puros. A quantidade de medicamento presente na membrana varia entre 6,5% (PG) e 4% (PEG400). A análise de condutividade iônica mostra que apenas uma pequena quantidade de PEG na composição afeta significativamente a condutividade da membrana. Desta forma, se pode dizer que a condução iônica é governada pela dissolução da lidocaina.HCl no PG.

A concentração cumulativa de lidocaina.HCl transportada através do celofane para a solução no interior da célula aumenta linearmente com a corrente aplicada (Figura 4.10). Para os valores menores de corrente a difusão passiva exerce uma grande contribuição no percentual de liberação do medicamento.

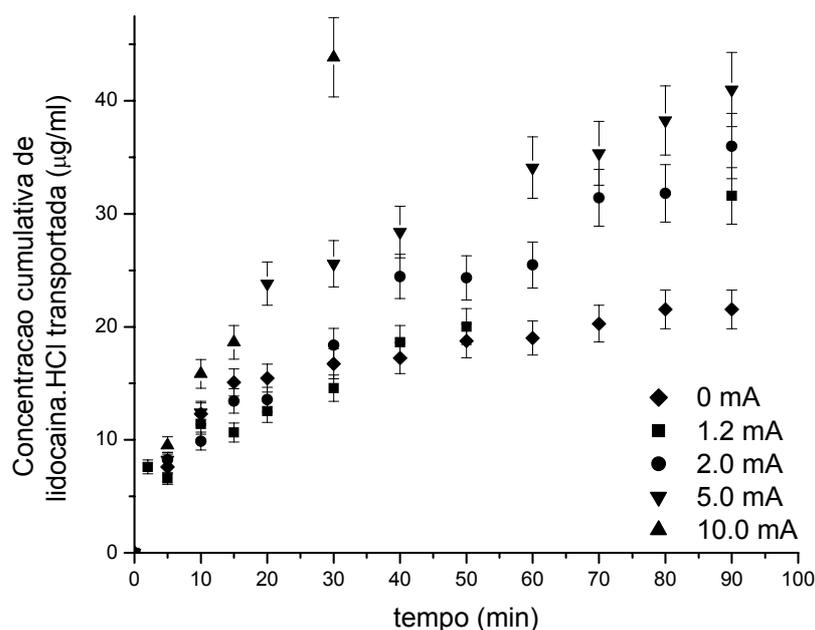


Figura 4. 10. Transporte de medicamento por iontoforeses de LidHCl armazenada na IPN3/PEG400 através da membrana de celofane. Os eletrodos usados foram Ag (área = 1.3 cm^2) e Ag/AgCl.

O transporte a corrente constante de 2,0 mA é maior para as membranas de IPN3/PG/PEG(50/50)/ lidocaina.HCl do que para a membrana de IPN3/PEG400/ lidocaina.HCl (Figura 4.11). Neste caso, as membranas géis possuem concentrações similares de medicamento e o aumento na taxa de transporte através do celofane pode ser atribuído ao efeito plastificante do PG, que facilita a liberação do medicamento. Em relação a condutividade dos filmes, foi observado que o valor aumenta significativamente com a adição de PG. O filme com 50 % de PG apresenta condutividade 5 vezes maior que a membrana com IPN3/PEG400/LidHCl. A dissolução da lidocaina.HCl em PG formando espécies iônicas com alto grau de mobilidade foi evidenciado pelo aumento da condutividade iônica que afeta diretamente o transporte de medicamento por iontoforese, ou seja, quanto maior a mobilidade do íon, maior é a condutividade da membrana (IPN/PG/LidHCl) e maior transporte de medicamento.

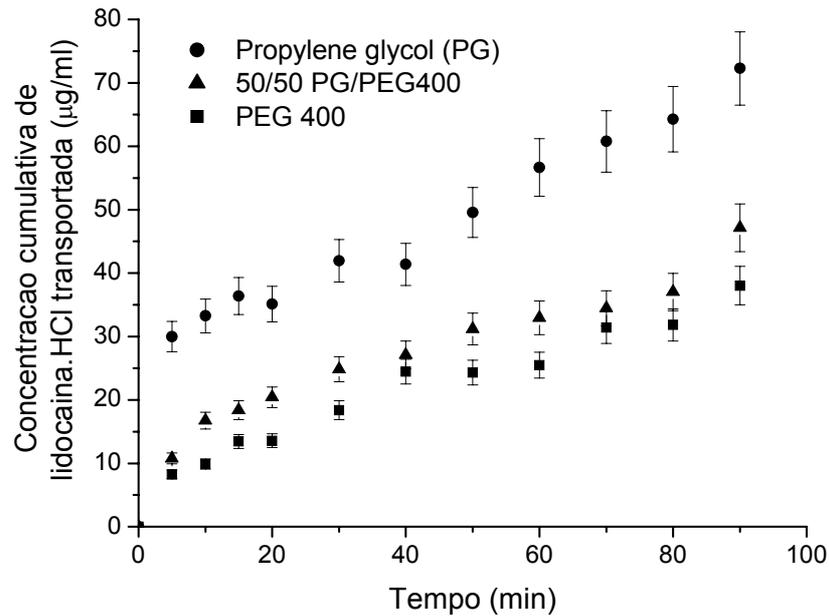


Figura 4. 11. Transporte de medicamento por iontoforeses de LidHCl armazenada em IPN3/PEG400, IPN3/PG e IPN3/(PG/PEG 50/50) através da membrana de celofane na corrente constante de 2.0mA.

O propileno glicol apresentou os melhores resultados em termos da liberação do medicamento, isto se deve ao efeito de plastificação da IPN, e também a provável a modificação da estrutura do celofane (membrana artificial) utilizado para simular a pele. O PG é considerado como um acelerador de penetração transdérmica, pois atua na estrutura da pele facilitando a entrada de medicamento[16].

Estudo dos agentes químicos de penetração transdérmica

O processo de difusão de medicamento através da pele pode ser acelerado também pela adição de agentes químicos capazes de alterar a natureza físico-química da pele criando novas rotas de penetração [65]. Assim o efeito de três diferentes aceleradores químicos de penetração transdérmica com diferentes polaridades foi avaliado neste trabalho.

As membranas de IPN4 foram inchadas em soluções saturadas dos seguintes aceleradores químicos de penetração: propileno glicol (PG), 2-pirrolidinona (E1) e o 1-Dodecil-2-Pirrolidinona (E2). Os resultados de inchamento, quantidade de medicamento e condutividade iônica estão resumidos na Tabela 4.4.

Os géis foram caracterizados por impedância eletroquímica e transporte passivo e iontoforético através da membrana de celofane [66].

Tabela 4. 4. IPN4 contendo LidHCl e diferentes aceleradores de penetração. Resultados de condutividade (σ), inchamento, razão de medicamento transportado (DDR (*)) $\mu\text{g/ml}\cdot\text{min}$ e percentual de medicamento na membrana.

	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Inchamento (%)	DDR 4mA (*)	% medicamento (%w/w)
PG	2×10^{-5}	21	0,058	6,5
E1	5×10^{-6}	200	0,049	4,5
E2	8×10^{-7}	200	0,040	4,5

O inchamento das membranas nos aceleradores de penetração E1 e E2 é cerca de 10 vezes maior que no PG. A condutividade iônica, entretanto é maior na membrana contendo PG. Esta membrana apresenta consequentemente a maior taxa de liberação de medicamento dentre as membranas testadas (Figura 4.12).

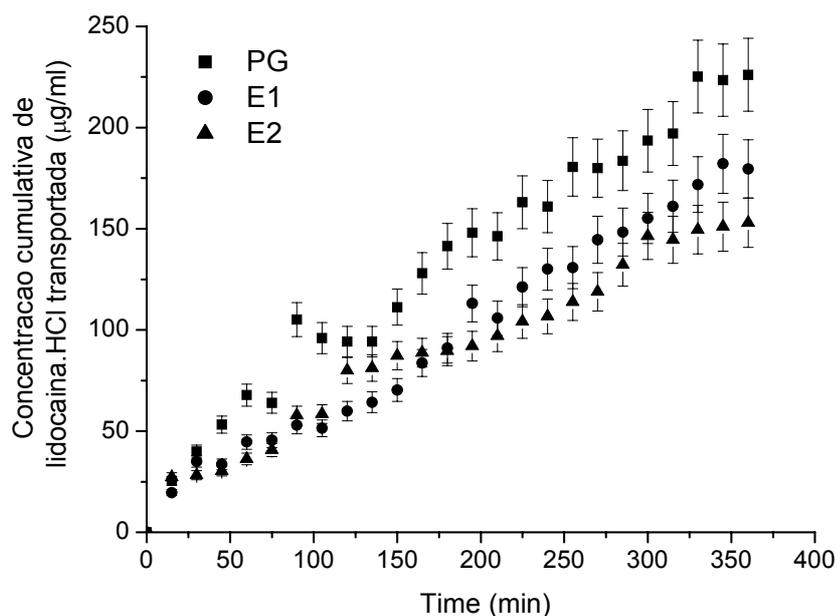


Figura 4. 12 Transporte de medicamento por iontoforeses de LidHCl armazenada em IPN4/ aceleradores através da membrana de celofane na corrente constante de 4,0 mA.

Comparando o efeito dos três aceleradores PG, E1 e E2, o propileno glicol apresenta a maior taxa de transporte. Existe uma correlação entre a polaridade do solvente (acelerador de penetração) e a quantidade de medicamento liberado através do celofane. Fazendo uma analogia com a pele, o mecanismo de aceleração de penetração transdérmica do PG difere do demais estudados, pois

não afeta a camada de lipídeos atuando exclusivamente na camada de proteína. Geralmente o PG é utilizado em combinação com outros aceleradores químicos que alteram a estrutura dos lipídeos da pele, tal como aceleradores da classe da 2-Pirrolidinona. A 2- Pirrolidinona (E1) é um acelerador de maior polaridade que a 1-Dodecil-2-Pirrolidinona (E2) e apresenta uma maior condutividade e taxa de transporte. Resultados apresentados por B.W.Barry [16] sobre a teoria de Partição Lipídeo e Proteína correlacionam a polaridade destes aceleradores com a taxa de liberação de medicamento e tipo de atuação na camada de lipídeos da pele humana.

Quando PG foi misturado ao 1-Dodecil-2-Pirrolidinona (E2) se observou o mesmo efeito das misturas de PG/PEG400. Ou seja, o PG e o E2 possuem um efeito sinérgico, ocorreu um aumento do transporte quando 10, 20 ou 50% do 1-Dodecil-2-Pirrolidinona foi adicionado ao PG (Figura 4.13). Os resultados com membrana de celofane confirmam as observações relatadas por B.W.Barry [16] em estudos com a pele.

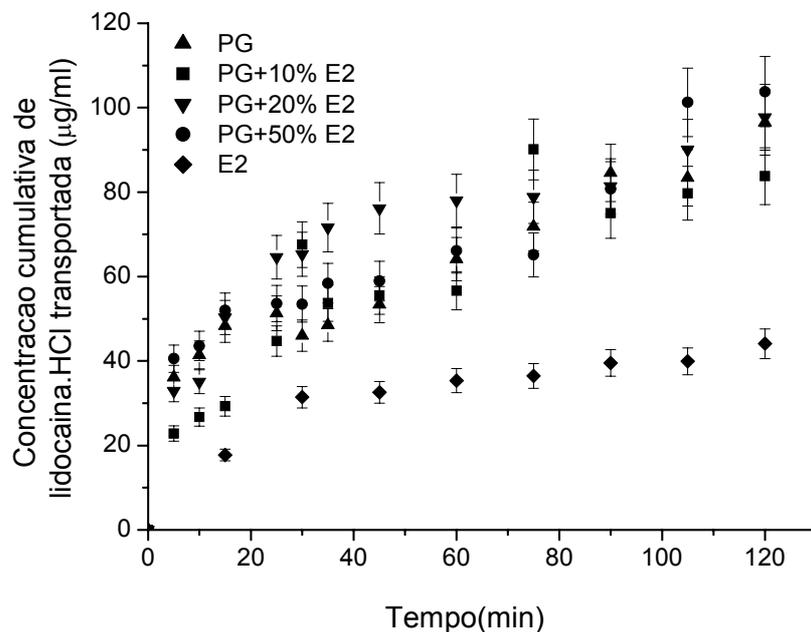


Figura 4. 13. Transporte de medicamento por iontoforeses de LidHCl armazenada em IPN4/ aceleradores através da membrana de celofane na corrente constante de 2,0 mA. (área do eletrodo= 1.3cm²). Efeito sinérgico entre o PG e o E2.

Novamente observa-se que a concentração acumulada de lidocaina.HCl transportada através da membrana de celofane aumenta linearmente com o aumento da corrente aplicada (Figura 4.14).

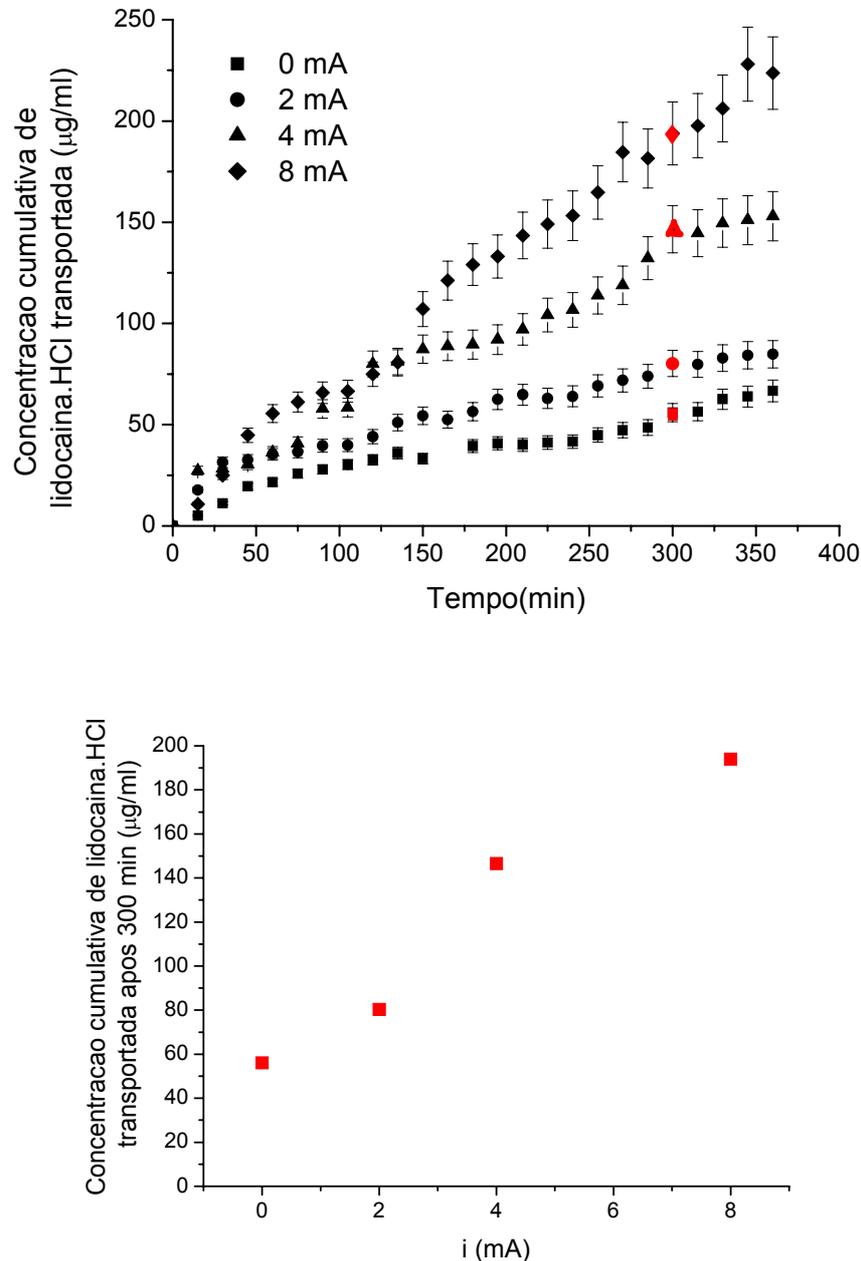


Figura 4. 14. Transporte de medicamento por iontoforeses de LidHCl armazenada em IPN4/ E2 através da membrana de celofane (a) diferentes correntes e (b) após 300 minutos.

O perfil de transporte de medicamento por iontoforese mostra que existe uma relação linear entre a quantidade de medicamento que atravessa o celofane e a

intensidade da corrente aplicada. Conforme a definição de iontoforese, o aumento na corrente elétrica provoca um aumento no transporte.

As membranas estudadas possuem um grande potencial para aplicação como reservatório de medicamento em sistema de iontoforese, desde que solucionada a questão da quantidade de isocianato livre. Outro ponto que deve ser aprofundado diz respeito à densidade de corrente utilizada, esta deve ser otimizada e valores mais baixos (inferiores a 1mA) para que não ocorra possibilidade de efeitos colaterais e danos na pele do paciente.

4.4. CONCLUSÃO

As IPNs baseadas em óleo de mamona (produto natural) podem ser utilizadas como reservatório de medicamento iônico em sistemas de transporte transdérmico por iontoforeses desde que sejam realizados alguns ajustes na síntese para que a quantidade de isocianato livre seja reduzida a valores abaixo do permitindo para que não ocorra risco de danos à saúde do paciente.

As membranas (IPN3 e IPN4) são mecanicamente estáveis em temperaturas fisiológicas e podem formar géis contendo lidocaina. HCl e solventes. Os filmes são estáveis.

A concentração cumulativa de lidocaina.HCl contida IPN4/E2, através de membrana do celofane, aumenta linearmente com a corrente aplicada. Entretanto, ocorre uma difusão passiva na corrente zero de aproximadamente 10 mg/ml.

Comparando os três agentes químicos de penetração PG, E1 e E2, o propileno glicol é o solvente com maior razão de transporte de medicamento confirmando existência da correlação entre a polaridade do solvente e a liberação do medicamento através da membrana de celofane.

A adição de propileno glicol a PEG400 e ao 1-Dodecil-2-Pirrolidinona (E2) potencializa as propriedades de condução iônica e transporte de medicamento dos sistemas IPN/LidHCl/PG:solvente.

Os maiores valores de transporte de medicamento (mg/ml) são obtidos utilizando propileno glicol como solvente. Os resultados sugerem que o efeito de aceleração de penetração do PG na pele como foi observado na literatura também ocorre no caso do celofane.

Os eletrólitos poliméricos podem ser usados como reservatório de medicamento iônico, as propriedades de condutividade iônica auxiliam o transporte através de membrana de celulose. Quanto maior a condutividade do gel IPN/solvente/LidHCl maior a liberação de medicamento. Tais polímeros são úteis para a aplicação em dispositivos de iontoforese.

4.5. REFERÊNCIAS

1. K. M. Abraham, Directions in Secondary Lithium Battery Research-and-Development,*Electrochimica Acta*,38 (1993) p. 1233-1248.
2. B. Scrosati, F. Croce e S. Panero, Progress in lithium polymer battery R&D,*Journal of Power Sources*,100 (2001) p. 93-100.
3. K. S. Alber, J. A. Cox e P. J. Kulesza, Solid-state amperometric sensors for gas phase analytes: A review of recent advances,*Electroanalysis*,9 (1997) p. 97-101.
4. Y. Li, M. J. Yang, N. Camaioni e G. Casalbore-Miceli, Humidity sensors based on polymer solid electrolytes: investigation on the capacitive and resistive devices construction,*Sensors and Actuators B-Chemical*,77 (2001) p. 625-631.
5. K. Nagashima, M. Kamaya e E. Ishii, Electrochemical Gas Sensors Using Electrolytic Films of Poly(Ethylene Oxide) Zn, Cu, Ni Trifluoromethane Sulfonates for Flow-Injection Analysis of Nitrogen-Dioxide,*Sensors and Actuators B-Chemical*,9 (1992) p. 149-154.
6. Y. Z. Lam e J. K. Atkinson, Screen-printed transcutaneous oxygen sensor employing polymer electrolytes,*Medical & Biological Engineering & Computing*,41 (2003) p. 456-463.
7. M. Kovac, M. Gaberscek e S. Pejovnik, Influence of humidity on microstructure and electrical characteristics of (PEO-plasticiser)(n)LiAl(SO₃Cl)(4) polymer electrolytes,*Solid State Ionics*,131 (2000) p. 323-327.
8. R. J. Latham, R. G. Linford, R. A. J. Pynenburg e W. S. Schlindwein, Plasticizer-Induced Local-Structure in Polymer Electrolytes,*Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*,89 (1993) p. 349-354.
9. R. Idris, M. D. Glasse, G. R. J. Latham, R. G. Linford e W. S. Schlindwein, Polymer electrolytes based on modified natural rubber for use in rechargeable lithium batteries,*Journal of Power Sources*,94 (2001) p. 206-211.
10. A. G. Bishop, D. R. Macfarlane, D. Mcnaughton e M. Forsyth, Triflate ion association in plasticized polymer electrolytes,*Solid State Ionics*,85 (1996) p. 129-135.
11. T. S. Sahota, R. J. Latham, R. G. Linford e P. M. Taylor, Physical characterization of polymer electrolytes as novel iontophoretic drug delivery devices,*Drug Development and Industrial Pharmacy*,25 (1999) p. 307-313.
12. T. S. Sahota, R. K. Latham, R. G. Linford e P. M. Taylor, In vitro iontophoretic release of lithium chloride and lidocaine hydrochloride from polymer electrolytes,*Drug Development and Industrial Pharmacy*,26 (2000) p. 1039-1044.
13. R. J. Latham, R. G. Linford e W. S. Schlindwein, *The role of Polymer Electrolytes in Drug Delivery*, World Scientific Publishing Co., (2002).

14. C. D. Kilts, Potential new drug delivery systems for antidepressants: An overview, *Journal of Clinical Psychiatry*, 64 (2003) p. 31-33.
15. www.Fda.Gov/Cder/Ob.; U.S Department of Health and Human Services Food and Drug Administration. Center for Drug Evaluation and Research, acessado em junho de 2004.
16. R. D. Gordon e T. A. Peterson. in *Drug Delivery Technology*, 2004.
17. U. Theiss, I. Kuhn e P. W. Lucker, Iontophoresis - Is There a Future for Clinical-Application, *Methods and Findings in Experimental and Clinical Pharmacology*, 13 (1991) p. 353-359.
18. V. Nair, O. Pillai, R. Poduri e R. Panchagnula, Transdermal iontophoresis. Part I: Basic principles and considerations, *Methods and Findings in Experimental and Clinical Pharmacology*, 21 (1999) p. 139-151.
19. J. E. Riviere e M. C. Heit, Electrically-assisted transdermal drug delivery, *Pharmaceutical Research*, 14 (1997) p. 687-697.
20. Y. N. Kalia, A. Naik, J. Garrison e R. H. Guy, Iontophoretic drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 56 (2004) p. 619-658.
21. O. Pillai, N. Kumar, C. S. Dey, S. Borkute, S. Nagalingam e R. Panchagnula, Transdermal iontophoresis of insulin. Part 1: A study on the issues associated with the use of platinum electrodes on rat skin, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 55 (2003) p. 1505-1513.
22. V. Nair e R. Panchagnula, Physicochemical considerations in the iontophoretic delivery of a small peptide: in vitro studies using arginine vasopressin as a model peptide, *Pharmacological Research*, 48 (2003) p. 175-182.
23. W. J. Kao, J. Burmania, J. Li, N. Einerson, R. Witte, K. Stevens, D. Nelson e G. Martinez-Diaz. in *Thermec'2003, Pts 1-5*; TRANS TECH PUBLICATIONS LTD, Zurich-Uetikon, (2003), p 3145-3150.
24. C. Cullander, What Are the Pathways of Iontophoretic Current Flow through Mammalian Skin, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 9 (1992) p. 119-135.
25. S. Mitragotri, Modeling skin permeability to hydrophilic and hydrophobic solutes based on four permeation pathways, *Journal of Controlled Release*, 86 (2003) p. 69-92.
26. P. W. Ledger, Skin Biological Issues in Electrically Enhanced Transdermal Delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 9 (1992) p. 289-307.
27. M. R. Prausnitz, The effects of electric current applied to skin: A review for transdermal drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 18 (1996) p. 395-425.
28. A. H. Lacknermeier, E. T. Mcadams, G. P. Moss e A. D. Woolfson. in *Electrical Bioimpedance Methods: Applications to Medicine and Biotechnology*; NEW YORK ACAD SCIENCES, New York, (1999), p 197-213.
29. Y. N. Kalia e R. H. Guy, The Electrical Characteristics of Human Skin in-Vivo, *Pharmaceutical Research*, 12 (1995) p. 1605-1613.

30. Y. N. Kalia e R. H. Guy, Interaction between penetration enhancers and iontophoresis: Effect on human skin impedance in vivo, *Journal of Controlled Release*, 44 (1997) p. 33-42.
31. C. Curdy, Y. N. Kalia e R. H. Guy, Non-invasive assessment of the effects of iontophoresis on human skin in-vivo, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 53 (2001) p. 769-777.
32. K. Kontturi, L. Murtomaki, J. Hirvonen, P. Paronen e A. Urtti, Electrochemical Characterization of Human Skin by Impedance Spectroscopy - the Effect of Penetration Enhancers, *Pharmaceutical Research*, 10 (1993) p. 381-385.
33. L. M. A. Nolan, J. Corish e O. I. Corrigan, Electrical-Properties of Human Stratum-Corneum and Transdermal Drug Transport, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 89 (1993) p. 2839-2845.
34. Y. W. Chien e A. K. Banga, Iontophoretic (transdermal) delivery of drugs: Overview of Historical Development, *J. Pharm. Sci.*, 78 (1989) p. 353-354.
35. A. Helmstadter, The history of electrically-assisted transdermal drug delivery ("iontophoresis"), *Pharmazie*, 56 (2001) p. 583-587.
36. A. K. Banga, *Electrically Assisted Transdermal and Topical Drug Delivery*, Taylor & Francis Ltd., London, (1998).
37. L. E. Gibson e R. E. Cook, *Pediatrics*, 23 (1959) p. 545-549.
38. R. Panchagnula, O. Pillai, V. B. Nair e P. Ramarao, Transdermal iontophoresis revisited, *Current Opinion in Chemical Biology*, 4 (2000) p. 468-473.
39. Y. N. Kalia, V. Merino e R. H. Guy, Transdermal drug delivery - Clinical aspects, *Dermatologic Clinics*, 16 (1998) p. 289.
40. R. H. Guy, Iontophoresis - Recent developments, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 50 (1998) p. 371-374.
41. N. Kanikkannan, Iontophoresis-based transdermal delivery systems, *Biodrugs*, 16 (2002) p. 339-347.
42. H. G. Zhu, S. K. Li, K. D. Peck, D. J. Miller e W. I. Higuchi, Improvement on conventional constant current DC iontophoresis: a study using constant conductance AC iontophoresis, *Journal of Controlled Release*, 82 (2002) p. 249-261.
43. T. Shibaji, Y. Yasuhara, N. Oda e M. Umino, A mechanism of the high frequency AC iontophoresis, *Journal of Controlled Release*, 73 (2001) p. 37-47.
44. M. V. Risbud, A. A. Hardikar, S. V. Bhat e R. R. Bhande, pH-sensitive freeze-dried chitosan-polyvinyl pyrrolidone hydrogels as controlled release system for antibiotic delivery, *Journal of Controlled Release*, 68 (2000) p. 23-30.
45. G. H. Ma, M. Nagai e S. Omi, Study on preparation of monodispersed poly(styrene-co-N- dimethylaminoethyl methacrylate) composite microspheres by SPG (Shirasu porous glass) emulsification technique, *Journal of Applied Polymer Science*, 79 (2001) p. 2408-2424.

46. J. F. Yaung e T. K. Kwei, pH-sensitive hydrogels based on polyvinylpyrrolidone- polyacrylic acid (PVP-PAA) semi-interpenetrating networks (semi-IPN): Swelling and controlled release, *Journal of Applied Polymer Science*, 69 (1998) p. 921-930.
47. J. Y. Fang, K. C. Sung, H. H. Lin e C. L. Fang, Transdermal iontophoretic delivery of diclofenac sodium from Various polymer formulations: in vitro and in vivo studies, *International Journal of Pharmaceutics*, 178 (1999) p. 83-92.
48. G. Masci, I. Husu, S. Murtas, A. Piozzi e V. Crescenzi, Physical hydrogels of poly(vinyl alcohol) with different syndiotacticity prepared in the presence of lactosilated chitosan derivatives, *Macromolecular Bioscience*, 3 (2003) p. 455-461.
49. A. K. Bajpai e S. Bhanu, In vitro release dynamics of insulin from a loaded hydrophilic polymeric network, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 15 (2004) p. 43-54.
50. E. Eljarrat-Binstock, F. Raiskup, J. Frucht-Pery e A. J. Domb, Hydrogel probe for iontophoresis drug delivery to the eye, *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*, 15 (2004) p. 397-413.
51. A. K. Banga e Y. W. Chien, Hydrogel-Based Iontotherapeutic Delivery Devices for Transdermal Delivery of Peptide Protein Drugs, *Pharmaceutical Research*, 10 (1993) p. 697-702.
52. J. Berger, M. Reist, J. M. Mayer, O. Felt, N. A. Peppas e R. Gurny, Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57 (2004) p. 19-34.
53. M. N. Khalid, F. Agnely, N. Yagoubi, J. L. Grossiord e G. Couarraze, Water state characterization, swelling behavior, thermal and mechanical properties of chitosan based networks, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 15 (2002) p. 425-432.
54. Y. H. Bae e S. W. Kim, Hydrogel Delivery Systems Based on Polymer Blends, Block- Copolymers or Interpenetrating Networks, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 11 (1993) p. 109-135.
55. Y. H. Bae, T. Okano, C. Ebert, S. Heiber, S. Dave e S. W. Kim, Heterogeneous Interpenetrating Polymer Networks for Drug Delivery, *Journal of Controlled Release*, 16 (1991) p. 189-196.
56. A. K. Bajpai e S. Bhanu, Controlled release of a digestive enzyme from a swellable semi- interpenetrating polymer network (IPN), *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, A40 (2003) p. 265-292.
57. J. L. Zilinski e W. Y. J. Kao, Tissue adhesiveness and host response of in situ photopolymerizable interpenetrating networks containing methylprednisolone acetate, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 68A (2004) p. 392-400.
58. P. Singh e M. S. Roberts, Iontophoretic Transdermal Delivery of Salicylic-Acid and Lidocaine to Local Subcutaneous Structures, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 82 (1993) p. 127-131.

59. K. Karami e P. Beronius, On iontophoretic delivery enhancement: Ionization and mobility of lidocaine hydrochloride in propylene glycol, *International Journal of Pharmaceutics*, 168 (1998) p. 85-95.
60. A. Sharma. in *205th Meeting of The Electrochemical Society* San Antonio, (2004)720.
61. S. Mitragotri, Synergistic effect of enhancers for transdermal drug delivery, *Pharmaceutical Research*, 17 (2000) p. 1354-1359.
62. K. A. Walters e J. Hadgraft. in *Drugs and Pharmaceutical Sciences*; J. Swarbrick, Ed.; Marcel Dekker, Inc., New York, (1993), 59, p Pages.
63. N. Kanikkannan, K. Kandimalla, S. S. Lamba e M. Singh, Structure-activity relationship of chemical penetration enhancers in transdermal drug delivery, *Current Medicinal Chemistry*, 7 (2000) p. 593-608.
64. G. C. Santus e R. W. Baker, Transdermal Enhancer Patent Literature, *Journal of Controlled Release*, 25 (1993) p. 1-20.
65. F. V. O. Cunha, P. Patel, M. M. C. Forte, A. Barnes e W. S. Schlindwein. in *IX Simposio Latino Americano de Polimeros, VII Congresso Iberoamericano de Polimeros* Valencia, Spain, (2004).
66. W. S. Schlindwein, F. V. O. Cunha, M. M. C. Forte, A. Barnes e R. G. Linford. in *205th Meeting of the Electrochemical Society* San Antonio, Texas, USA, (2004)724.

CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Supercapacitores

No decorrer desta Tese foi otimizada a melhor composição de rede de polímero interpenetrante a base de poliuretana e poli(metacrilato de metila) para a aplicação como eletrólito polimérico em dispositivos supercapacitores. A melhor composição entre as IPNs inchadas (IPNE) consistiu daquela com uma rede de copolímero de poliuretana com 50% PEG1500 e 30% de MMA. O alto teor de PEG confere a poliuretana uma maior flexibilidade da cadeia, um alto teor de inchamento e uma boa condutividade iônica quando comparado as IPNs com apenas 30% de PEG. A semelhança estrutural do PEG com o POE pode explicar o aumento de condutividade iônica nas membranas que contém uma quantidade maior deste componente na rede. Os testes utilizando supercapacitores redox, com eletrodos de polipirrol, mostraram a que as membranas na composição semelhante a IPNE3 foram capazes de produzir dispositivos capacitivos com grande estabilidade cíclica e com valor de capacitância comparável aos eletrólitos poliméricos comerciais. A grande contribuição da Tese, porém, foi o desenvolvimento do eletrólito polimérico preparado em uma batelada somente. A síntese da IPNGel, em que tanto o plastificante (EC/PC) quanto o sal de lítio foram adicionados durante a síntese da IPN, unido a tecnologia de eletrodo impresso de carbono permitiram o desenvolvimento de protótipos de dispositivos com potencial para serem comercializados. Durante este estudo foi determinada a importância do PMMA para auxiliar a compatibilidade da IPN com o plastificante, evitando desta forma a separação de fase. Cabe ainda ressaltar a que os eletrólitos poliméricos de IPN são produzidos a partir matérias primas de baixo custo, tornando o produto final economicamente interessante. O desenvolvimento da IPNGel possibilita a fabricação de um dispositivo comercial totalmente impresso de maior eficiência.

Alterações na síntese da IPNGel seriam interessante para desenvolver um eletrólito polimérico ainda mais eficiente para a aplicação em dispositivos

de armazenamento de energia. Novas composições podem ser preparadas variando:

- ✓ Teor de PMMA na composição da IPN
- ✓ Teor e tipo de plastificante
- ✓ Método de preparação da membrana de IPNGel

Membranas para iontoforese

As IPNs provaram que podem ser utilizadas como reservatório de medicamento iônico em sistemas de transporte transdérmico por iontoforeses. As membranas (IPN3 e IPN4) são mecanicamente estáveis em temperaturas fisiológicas e podem formar géis contendo lidocaína, HCl e solventes. Novas formulações devem ser desenvolvidas para que as IPN possam ser amplamente na área farmacêutica no que diz respeito à segurança para a saúde do paciente.

Dentre as propostas para a obtenção de uma IPN mais segura está desenvolver IPN a base de poliuretana hidrofílica capaz de formar hidrogéis, para aplicação em sistemas de iontoforese como reservatório de medicamento com o objetivo de diminuir a densidade de corrente utilizada para valores igual ou menor que $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Modificações na composição da IPN podem ser estudadas tanto na poliuretana quanto no segundo polímero. O poli(metacrilato de metila) que possui características hidrofóbicas pode ser substituído por um polímero com caráter mais hidrofílico, tal como poli(vinil pirrolidina) (PVP) e poli(álcool vinílico) (PVA).

Caracterização do eletrólito polimérico

Caracterizar os eletrólitos poliméricos através de técnicas mais avançadas que permitam a elucidação do mecanismo de transporte iônico na membrana de IPN, tal como a utilização da técnica de espalhamento de raio X de pequeno ângulo (SAXS) em combinação com técnicas eletroquímicas *in situ*. A técnica de SAXS fornece informações sobre as mudanças na conformação global das moléculas no estado sólido e em combinação com as demais técnicas auxilia a desvendar o mecanismo de condução das

membranas de IPN. Alguns testes preliminares de SAXS foram realizados no laboratório internacional de *Synchrotron Radiation Source* - SRS em Daresbury, UK. Entretanto, um estudo com maior quantidade de amostras deve ser realizado para que se possa concluir a respeito do mecanismo de transporte iônico via equações específicas de condução de íons.