UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

WILLIAN ROBERT CALIMAN

**Preparação e estudo de eletrólitos poliméricos nanocompósitos de
goma gelana e montmorilonita**

SÃO CARLOS
2019

WILLIAN ROBERT CALIMAN

**Preparação e estudo de eletrólitos poliméricos nanocompósitos de
goma gelana e montmorilonita**

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo como parte
dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de Concentração: Físico-química

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Agnieszka Joanna Pawlicka
Maule

SÃO CARLOS

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: *Willian P. C.*

Data: *2 de Abril de 2019*

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Caliman, Willian

Preparação e estudo de eletrólitos poliméricos nanocompósitos de goma gelana e montmorilonita / Willian Caliman. — São Carlos, 2019.
148 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2019.

Orientadora: Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule

1. Goma gelana. 2. Montmorilonita. 3. Eletrólito sólido polimérico. 4. Nanocompósito. 5. Janela eletrocromica. I. Título.

À minha mãe Darli e à minha irmã Patricia;
grato pela paciência e por todo o apoio
durante essa fase da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois Ele sempre está ao meu lado iluminando meu caminho.

À minha mãe Darli Ramos de Carvalho e minha irmã Patrícia Daiane Caliman, pelo apoio e carinho.

À Prof.^a Dr.^a Agnieszka Joanna Pawlicka Maule, por ter acreditado em meu trabalho, pela orientação, pela amizade e por ter me aceitado em seu grupo.

À Franciani Sentanin, Rodrigo Sabadini, Virgínia Gonzaga, Brenda Fanchiotti, Rodrigo Garcia, Tatiana Monaretto e tantos outros colegas pela amizade, os socorros e, é claro, pelas risadas.

À Prof.^a Dr.^a Carla Cristina Schmitt Cavalheiro e a Alessandra Poli pela amizade e ajuda para que este projeto se concretizasse.

Aos professores do IQSC/USP e do DQ/UFSCar que contribuíram para a minha formação.

Aos técnicos e funcionários do IQSC/USP e IFSC/USP.

À Embrapa Instrumentação e à CP Kelco por terem gentilmente contribuído em algumas etapas dos experimentos dessa empreitada.

À agência de fomento CAPES pela bolsa de estudos a mim concedida.

À todos que não constam nessa nota, mas que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.” ¹

Madame Maria Skłodowska Curie

RESUMO

O presente trabalho apresenta a preparação e caracterização de eletrólitos poliméricos nanocompósitos (NPEs – *Nanocomposite Polymer Electrolytes*) obtidos a partir de argila montmorilonita e goma gelana com o intuito original de aplicá-los em janelas eletrocrômicas. Para verificar a influência da argila nas propriedades físicas e químicas de nanocompósitos, inicialmente foram preparadas membranas a base de goma gelana dos tipos *low acyl* (CGLA) ou *high acyl* (CGHA) contendo etileno glicol ou glicerol como plastificantes e quantidades diferentes de LiClO_4 (perclorato de lítio) como doador de cátions Li^+ . A caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica revelou que o eletrólito de goma gelana tipo *low acyl* (CGLA), com glicerol como plastificante e 0,40 g de LiClO_4 (GGLA-G40) apresentava a condutividade iônica mais elevada entre as amostras, cujos valores ficaram entre $2,14 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ a 30°C e $3,10 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ a 80°C . Ela foi usada para a preparação de nanocompósitos através da adição de quantidades diferentes de argila montmorilonita liofilizada $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ (*synthetic mica-montmorillonite*). O eletrólito com a melhor condutividade de $1,86 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ a 30°C e $3,74 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ à temperatura de 80°C continha 0,10 g de argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ (GG-MMT10). Essa mesma membrana apresentou uma transmitância entre 23% e 42% na faixa do visível, além de refletância no UV de 22% e de 13% no visível. O difratograma de raios-X mostrou que os nanocompósitos formaram uma estrutura predominantemente intercalada e intercalada-floculada. Os termogramas revelaram que a estabilidade térmica dos eletrólitos não sofreu praticamente quase nenhuma alteração com a incorporação de argila. A morfologia microscópica apontou uma superfície não homogênea. Por fim, os dispositivos eletrocrômicos (ECDs – *Electrochromic Devices*) transmissivos de configuração vidro/ITO (*Indium tin oxide*)/PB (*Prussian Blue*)/eletrólito de goma gelana- $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ /CeO₂-TiO₂/ITO/vidro montados usando o nanocompósito GG-MMT10 exibiram uma variação de transmitância no visível de 4%, indicando que esse material não apresenta benefícios em aplicações envolvendo janelas eletrocrômicas.

Palavras-chave: goma gelana, montmorilonita, eletrólito sólido polimérico, nanocompósito, janela eletrocrômica.

ABSTRACT

This work presents the preparation and characterization of nanocomposite polymer electrolytes (NPEs) obtained from montmorillonite clay and gellan gum for application in electrochromic devices (ECDs). Initially, were produced membranes by using low (CGLA) and high acyl (CGHA) gellan gum, ethylene glycol or glycerol as plasticizers and different amounts of LiClO_4 as a Li^+ donor. Electrochemical impedance spectroscopy indicated that the sample with low acyl gellan gum (CGLA), glycerol as plasticizer and 0.40 g of LiClO_4 (GGLA-G40) showed the highest conductivity of $2.14 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ at 30°C and $3.10 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ at 80°C . This sample was used then to obtain a NPE by addition of different amounts of lyophilized montmorillonite clay $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ (synthetic mica-montmorillonite). The sample with 0.10 g of $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ clay (GG -MMT10) showed the best conductivity of $1.86 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ at 30°C and $3.74 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ at 80°C . This membrane transmitted between 23% and 42% in the visible range (wavelength 400 nm to 800 nm); its reflectance were 22% and 13% in the UV and Vis ranges, respectively. The X-ray diffraction indicated that the nanocomposites formed a predominantly intercalated or intercalated-flocculated structure. The thermograms revealed that the thermal stability of the electrolytes does not change with the incorporation of clay, and the microscopic morphology indicated a non-homogeneous surface. Finally, the transmissive ECDs with glass/ITO/PB/gellan gum- $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ electrolyte/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/glass configuration, assembled using the sample GG-MMT10, exhibited a visible transmittance variation of 4%, indicating that this NPE is not suitable for electrochromic devices application.

Keywords: gellan gum, montmorillonite, solid polymer electrolyte, nanocomposite, electrochromic device.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Mecanismo de transporte iônico intercadeia por <i>hopping</i>	24
Figura 2 –	Eletrólito sólido polimérico de POE e LiClO_4	25
Figura 3 –	Interação entre polímero e sal e formação de pares iônicos.....	26
Figura 4 –	Estrutura dos monômeros da goma gelana.....	34
Figura 5 –	Estrutura da argila montmorilonita.....	37
Figura 6 –	Estruturas dos compósitos e nanocompósitos.....	38
Figura 7 –	Representação de um dispositivo eletrocromico.....	43

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 –	Goma gelana desacetilada em pó.....	33
Fotografia 2 –	Dispersão de goma gelana em agitação.....	47
Fotografia 3 –	Dispersões de goma gelana durante processo de secagem em estufa a 40°C.....	47
Fotografia 4 –	Argila montmorilonita (MMT) $\text{NH}_4^+\text{SYN-1}$ antes da purificação.....	50
Fotografia 5 –	Dispersão da argila SYN-1 durante purificação.....	51
Fotografia 6 –	Argila SYN-1 durante etapa de liofilização.....	52
Fotografia 7 –	Argila montmorilonita (MMT) $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ após purificação.....	53
Fotografia 8 –	Amostra nanocompósita GG-MMT10.....	55
Fotografia 9 –	Porta-amostra de Teflon®: (1) tampa de Teflon® com rosca; (2) eletrodo inferior; (3) guia de Teflon® do porta-amostra; (4) eletrodo superior; (5) junta de Teflon®; (6) tubo para conexão à bomba de vácuo; (7) fio de cobre.....	60
Fotografia 10 –	Mufla com porta-amostra durante medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	61
Fotografia 11 –	Impedancímetro Solartron durante medida de impedância.....	62
Fotografia 12 –	ECD contendo azul da Prússia como eletrodo de trabalho e o eletrólito GG-MMT10 nos estados (a) descolorido e (b) colorido.....	124
Fotografia 13 –	ECD contendo azul da Prússia como eletrodo de trabalho e o eletrólito GG-MMT40 nos estados (a) descolorido e (b) colorido.....	125

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 –	Diagramas de Nyquist da amostra GGLA-G40 para cada temperatura aplicada.....	73
Gráfico 2 –	Diagramas de Nyquist de frequências mais altas da amostra GGLA-G40 para cada temperatura aplicada.....	74
Gráfico 3 –	Log da condutividade iônica em função do inverso da temperatura das membranas de goma gelana <i>high acyl</i> (GGHA) plastificadas com etileno glicol e quantidades diferentes de LiClO ₄ . O erro padrão do ajuste foi de $\pm \log 0,37$	76
Gráfico 4 –	Log da condutividade iônica em função do inverso da temperatura das membranas de goma gelana <i>high acyl</i> (GGHA) plastificadas com glicerol e quantidades diferentes de LiClO ₄ . O erro padrão do ajuste foi de $\pm \log 0,88$	81
Gráfico 5 –	Log da condutividade iônica em função do inverso da temperatura das membranas de goma gelana <i>low acyl</i> (GGLA) plastificadas com etileno glicol e quantidades diferentes de LiClO ₄ . O erro padrão do ajuste foi de $\pm \log 0,60$	83
Gráfico 6 –	Log da condutividade iônica em função do inverso da temperatura das membranas de goma gelana <i>low acyl</i> (GGLA) plastificadas com glicerol e quantidades diferentes de LiClO ₄ . O erro padrão do ajuste foi de $\pm \log 1,42$	86
Gráfico 7 –	Diagramas de Nyquist da amostra GG-MMT10 para cada temperatura aplicada.....	89
Gráfico 8 –	Diagramas de Nyquist de frequências mais altas da amostra GG-MMT10 para cada temperatura aplicada.....	90
Gráfico 9 –	Diagramas de Nyquist da amostra GG-MMT40 para cada temperatura aplicada.....	91
Gráfico 10 –	Diagramas de Nyquist de frequências mais altas da amostra GG-MMT40 para cada temperatura aplicada.....	92

- Gráfico 11 – Log da condutividade iônica em função do inverso da temperatura dos nanocompósitos de goma gelana *low acyl* (CGLA) plastificados com glicerol, com 0,40 g de LiClO_4 e quantidades variadas de argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$. O erro padrão do ajuste foi de $\pm \log 0,76$93
- Gráfico 12 – Log da condutividade iônica em função do inverso da temperatura do nanocompósito de goma gelana *low acyl* (CGLA) plastificado com glicerol, com 0,40 g de LiClO_4 e 0,05 g de argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$. O erro padrão do ajuste foi de $\pm \log 0,20$97
- Gráfico 13 – Termogramas dos eletrólitos de goma gelana, dos nanocompósitos e compósitos de goma gelana / $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ e da argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$99
- Gráfico 14 – Derivada de massa em função da temperatura das amostras dos eletrólitos GGLA-G0, GGLA-G40 e do compósito GG-MMT40.....100
- Gráfico 15 – Espectros de FT-IR dos eletrólitos de goma gelana, dos nanocompósitos e compósitos de goma gelana / $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ e da argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$104
- Gráfico 16 – Transmitância óptica (%) em função do comprimento (nm) de onda das membranas de goma gelana com adição de diferentes quantidades de argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$107
- Gráfico 17 – Refletância óptica (%) em função do comprimento (nm) de onda das membranas de goma gelana com adição de diferentes quantidades de argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$109
- Gráfico 18 – Difratoograma de raios-X da membranas com goma gelana e glicerol (GGLA-G0). As linhas contínuas representam ajuste usando programa o Origin.....111
- Gráfico 19 – Difratoograma de raios-X da membrana com goma gelana, glicerol e LiClO_4 (GGLA-G40). As linhas contínuas representam ajuste usando o programa Origin.....112

- Gráfico 20 – Difrátogramas de raios-X da argila Na⁺SYN-1, das membranas com goma gelana (GGLA-G0 e GGLA-G40), membranas dos nanocompósitos de goma gelana / Na⁺SYN-1 (GG-MMT1 a GG-MMT15) e membranas dos compósitos de goma gelana / Na⁺SYN-1 (GG-MMT20 e GG-MMT40).....113
- Gráfico 21 – Voltamograma do décimo ciclo de varredura de -3,0 V até 2,5 V a 100 mV/s dos ECDs contendo os eletrólitos GG-MMT10 e GG-MMT40.....119
- Gráfico 22 – Densidade de carga em função do tempo de aplicação dos ECDs contendo os eletrólitos GG-MMT10 e GG-MMT40.....121
- Gráfico 23 – Transmitância do ECD contendo o eletrólito GG-MMT10.....122
- Gráfico 24 – Transmitância do ECD contendo o eletrólito GG-MMT40.....123

LISTA DE MICROGRAFIAS

Micrografia 1 –	Imagens de MEV dos eletrólitos de goma gelana GGLA-G0 e GGLA-G40.....	116
Micrografia 2 –	Imagens de MEV dos nanocompósitos de goma gelana / Na ⁺ SYN-1 GG-MMT1 e GG-MMT10.....	117
Micrografia 3 –	Imagens de MEV do compósito de goma gelana / Na ⁺ SYN-1 GG-MMT40.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Formulações das membranas de goma gelana <i>high acyl</i> (CGHA). Erro experimental da balança analítica $\pm 0,00001$ g.....	48
Tabela 2 –	Formulações das membranas de goma gelana <i>low acyl</i> (CGLA). Erro experimental da balança analítica $\pm 0,00001$ g.....	49
Tabela 3 –	Formulações das membranas de goma gelana com argila Na ⁺ SYN-1. Erro experimental da balança analítica $\pm 0,00001$ g.....	54
Tabela 4 –	Condutividade iônica e energia de ativação a baixas temperaturas das membranas de goma gelana <i>high acyl</i> contendo o plastificante etileno glicol.....	79
Tabela 5 –	Condutividade iônica e energia de ativação a altas temperaturas das membranas de goma gelana <i>high acyl</i> contendo o plastificante etileno oglicol.....	79
Tabela 6 –	Condutividade iônica e energia de ativação a baixas temperaturas das membranas de goma gelana <i>high acyl</i> contendo o plastificante glicerol.....	82
Tabela 7 –	Condutividade iônica e energia de ativação a altas temperaturas das membranas de goma gelana <i>high acyl</i> contendo o plastificante glicerol.....	83
Tabela 8 –	Condutividade iônica e energia de ativação a baixas temperaturas das membranas de goma gelana <i>low acyl</i> contendo o plastificante etileno glicol.....	84
Tabela 9 –	Condutividade iônica e energia de ativação a altas temperaturas das membranas de goma gelana <i>low acyl</i> contendo o plastificante etileno glicol.....	85
Tabela 10 –	Condutividade iônica e energia de ativação a baixas temperaturas das membranas de goma gelana <i>low acyl</i> contendo o plastificante glicerol.....	87

Tabela 11 – Condutividade iônica e energia de ativação a altas temperaturas das membranas de goma gelana <i>low acyl</i> contendo o plastificante glicerol.....	88
Tabela 12 – Condutividade iônica e energia de ativação a baixas temperaturas das membranas nanocompósitas de goma gelana contendo a argila Na ⁺ SYN-1.....	96
Tabela 13 – Condutividade iônica e energia de ativação a altas temperaturas das membranas nanocompósitas de goma gelana contendo a argila Na ⁺ SYN-1.....	96
Tabela 14 – Energia de ativação de duas medidas consecutivas de condutividade iônica da membrana nanocompósita GG-MMT5.....	98
Tabela 15 – Espessura da membrana a base de goma gelana com LiClO ₄ (GGLA-G40) e dos nanocompósitos de goma gelana com argila Na ⁺ SYN-1. Erro experimental da balança analítica ± 0,00001 g. Desvio padrão da medida de espessura ± 0,0150 mm.....	108

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
CGHA	CP Kelco <i>gellan gum high acyl</i>
CGLA	CP Kelco <i>gellan gum low acyl</i>
CTC	Capacidade de troca catiônica
DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i>
DRX	Difração de raios-X
ECD	<i>Electrochromic device</i>
EG	Etileno glicol (etano-1,2-diol pela IUPAC)
FT-IR	Fourier <i>transformed infrared</i> (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)
HEC	Hidroxetilcelulose
HFP	<i>Hexafluoropropylene</i> (hexafluoro-propileno)
HPC	Hidroxipropilcelulose
ITO	<i>Indium tin oxide</i> (óxido de índio e estanho)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMT	<i>Montmorillonite</i> ou Montmorilonita
NHAP	<i>Nano-hydroxyapatite</i>
PB	<i>Prussian blue</i> (azul da Prússia)
PEG	Poli(etileno glicol)
PLLA	<i>Poly(l-lactic acid)</i> [ácido poli-L-lático]
POE	Poli(óxido de etileno)
PMMA	<i>Poly(methyl methacrylate)</i> [poli(metil metacrilato)]
PPE	<i>Poly(phenylene ethynylene)</i> poli(fenileno etinileno)
PVA	<i>Polyvinyl alcohol</i> [álcool polivinílico]
PVDF	<i>Poly(vinylidene fluoride)</i> [poli(fluoreto de vinilideno)]
PVDF-HPF	<i>Poly(vinylidene fluoridehexafluoro-propylene)</i> [poli(fluoreto de vinilideno-hexafluoro-propileno)]
SPE	<i>Solid polymer electrolyte</i>
SSPS	<i>Soybean polysaccharide</i>
SYN-1	<i>Synthetic mica-montmorillonite</i>
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>

UV-vis	Ultravioleta-visível
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann
WAXS	<i>Wide angle X-ray scanning</i>
WLF	Williams-Landel-Ferry

LISTA DE SÍMBOLOS

cm	Centímetro
mm	Milímetro
nm	nanômetro
L	Litros
s	Segundos
Hz	Hertz
g	gramas
K	temperatura em Kelvins
°C	temperatura em graus Celsius
T_g	temperatura de transição vítrea
S/cm	Siemens por centímetro
Ω	Ohms
ϵ	Constante dielétrica
F/m	Faraday por metro
$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	microampere por centímetro quadrado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1. A ascensão dos polímeros	21
1.2. O advento dos eletrólitos sólidos poliméricos	22
1.3. Eletrólitos sólidos poliméricos de materiais naturais	27
1.4. Plastificantes	28
1.4.1. Características dos plastificantes	28
1.4.2. Teoria da plastificação	29
1.5. Formaldeído	31
1.6. Goma gelana	31
1.7. Compósitos	34
1.8. Nanocompósitos	35
1.9. Janelas eletrocrômicas	41
2. OBJETIVO	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1. Preparação dos filmes	46
3.1.1. Goma gelana sem adição de argila Montmorilonita	46
3.1.2. Purificação da argila SYN-1	49
3.1.3. Goma gelana com adição de argila Montmorilonita	53
3.2. Caracterização das membranas	55
3.2.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica	55
3.2.2. Análises térmicas	62
3.2.2.1. Termogravimetria	63
3.2.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) ...	63
3.2.4. Espectroscopia de transmitância no UV-vis	64
3.2.5. Espectroscopia de refletância no UV-vis	64
3.2.6. Difração de raios-X	65
3.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	66
3.3. Desvio padrão da amostra	67
3.4. Janelas eletrocrômicas	68
3.4.1. Montagem das janelas eletrocrômicas	68

3.4.1.1. ITO	68
3.4.1.2. Eletrodo de trabalho eletrocromico de azul da Prússia	69
3.4.1.3. Contra eletrodo de $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$	69
3.4.1.4. Montagem da janela	69
3.4.2. Voltametria cíclica	70
3.4.3. Cronocoulometria	70
3.4.4. Espectroscopia de transmitância no UV-vis	70
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
4.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica	72
4.1.1. Amostras sem argila.....	72
4.1.2. Amostras com argila.....	88
4.2. Análises Térmicas	98
4.2.1. Termogravimetria	98
4.3. Espectroscopia de ATR-FTIR	103
4.4. Espectroscopia de transmitância no UV-vis	105
4.5. Espectroscopia de refletância no UV-vis	108
4.6. Difração de raios-X – DRX	111
4.7. Caracterização morfológica dos eletrólitos de goma gelana	115
4.8. Caracterização das janelas eletrocromicas.....	118
4.8.1. Voltametria cíclica	119
4.8.2. Cronocoulometria	120
4.8.3. Espectroscopia de transmitância no UV-vis	121
5. CONCLUSÃO	126
REFERÊNCIAS.....	129

1. INTRODUÇÃO

1.1. A ascensão dos polímeros

Os materiais poliméricos acompanham a história da humanidade desde seus primórdios.² Os polímeros naturais, ou seja, aqueles extraídos de plantas e animais, e.g., mandioca, algas, algodão, madeira ou crustáceos, têm sido manipulados há milhares de anos pelo homem para se obter comida, roupas, ferramentas e armas, entre outros.^{3,4} Não somente o homem, mas também os animais, para sobreviver, assimilam através dos alimentos ingeridos as proteínas, carboidratos e ácidos nucleicos, substâncias macromoleculares que são aproveitadas pelo corpo como blocos de construção, fontes de energia e de informação genética.^{3,5}

Os antigos egípcios (3100 a.C. – 30 a.C.) aplicavam resinas – termo anteriormente usado para identificar a classe dos polímeros, principalmente epóxis – secretadas de algumas espécies de plantas, e.g., *Pistacia spp.*, como vernizes de paredes de tumbas, *shabtis* (pequenas figuras de homem ou mulher), canopos e sarcófagos.^{2,6–8} Enquanto isso, os antigos gregos (750 a.C. – 146 a.C.) fabricavam joias a partir de âmbar também conhecido como sucino (*succinum* - resina de árvore).^{2,9,10} Até meados do século XIX, alguns materiais poliméricos de origem natural, e.g., goma laca e marfim, eram a matéria prima para artigos de luxo.^{2,4}

Em 1838, Charles Goodyear desenvolveu o processo de vulcanização da borracha.¹¹ Explorando de modo sucinto, era adicionado aproximadamente 8% de enxofre à borracha aquecida a 140°C. Observou-se que após esse tratamento ocorria um aumento da resistência à tração e à abrasão da borracha vulcanizada em comparação com a natural, sem contar que ela tornava-se insolúvel em solventes orgânicos e mais robusta às alterações de temperatura. Apesar dessas vantagens, a borracha vulcanizada apresentava metade da elasticidade quando confrontada com a natural.¹² Notou-se que era possível ampliar as aplicações da borracha, anexando seu uso a peças de máquinas, inclusive industriais, por exemplo, na forma de pneus, mangueiras e tubos.^{2,12} Consequentemente, houve um enorme acréscimo de demanda pela borracha vulcanizada, entretanto não havia oferta o suficiente para supri-la. A partir de então, sucedeu-se uma intensa busca por substituintes semissintéticos, ou seja, polímeros naturais modificados. Alguns polímeros resultantes dessa investigação empírica foram variantes de nitrocelulose, e.g.,

Parkesine e *Xylonite*, e o celuloide, substância conhecida por ser perigosamente inflamável.^{2,4}

Em 1907, Leo Hendrik Baekeland inventou a baquelite, ou polifenol, a partir da polimerização por condensação de formaldeído (metanal) e fenol. Este foi o primeiro plástico sintético de importância industrial, principalmente durante a Segunda Guerra Mundial.^{2,4}

Desse modo, o campo dos materiais foi revolucionado a partir do período das duas Guerras Mundiais pelo aparecimento e desenvolvimento dos polímeros sintéticos, cujas propriedades chegavam a ser muito superiores aos polímeros naturais.³ Entre eles estava o poliisopreno ou borracha sintética. Obtida a partir do carvão, ela foi desenvolvida durante a Primeira Guerra Mundial pela Alemanha para substituição da borracha natural, onde sua falta se sucedeu naquele país por conta de bloqueios comerciais.¹²

Até esse período, existia pouco conhecimento a respeito da estrutura química dos polímeros. Em 1920, Herman Staudinger divulgou a Hipótese Macromolecular, na qual afirmava que alguns coloides são formados de moléculas de cadeias longas constituídas de uma grande quantidade de unidades repetitivas denominadas monômeros. Ela foi a base para a ciência moderna dos polímeros. Por sua descoberta, Staudinger recebeu o prêmio Nobel de química em 1953.⁴ Muitos outros polímeros foram descobertos e/ou desenvolvidos em diversos laboratórios ao longo do século XX, como o Nylon 66, o polietileno, o poliestireno (isopor) e o Teflon®.^{4,13,14}

Os polímeros sintéticos, ou artificiais, têm sido amplamente fabricados, melhorados e utilizados pela indústria desde então, tanto por conta da facilidade de sua obtenção, quanto pela infindável quantidade de aplicações dos mesmos. Eles apresentam características físicas vantajosas frente aos seus análogos naturais, como resistência elevada – ao impacto, ao desgaste e à abrasão –, leveza, tenacidade, durabilidade, ductilidade, maleabilidade, entre muitas outras. Alguns são desenvolvidos para serem inertes quimicamente, significando que não reagem facilmente frente a ácidos, solventes, alvejantes e não oxidam com facilidade. Um terceiro benefício é o baixo custo, principalmente quando o preço é defrontado com o de materiais cerâmicos ou metálicos.^{3,15}

1.2. O advento dos eletrólitos sólidos poliméricos

No começo dos anos 70 do século XX, Fenton *et al* (1973)¹⁶ e Peter Wright (1975)¹⁷ publicaram trabalhos demonstrando que era possível a condutividade iônica de sistemas complexos de poli(óxido de etileno) (POE), um polímero artificial.

16–20

Para cada gênero de material, podendo este ser líquido, cristalino ou polimérico, foram estabelecidos modelos com o intuito de explicar o transporte de cargas iônicas em cada um deles.²⁰ Quando nos referimos a um solvente líquido, as moléculas deste último se deslocam durante o processo de difusão dos íons solvatados, ou seja, a transferência de carga através da interface de um eletrodo acarreta a difusão do solvente.²⁰ No caso de um sólido cristalino ocorrem saltos entre posições na estrutura cristalina. Os íons do solvente permanecem em um poço de energia potencial até que, ao receberem energia suficiente oriunda de uma fonte térmica, são capazes de se movimentarem pela estrutura. Enquanto isso, a matriz cristalina permanece inerte. Desse modo, conclui-se que a condução iônica nesses sólidos relaciona-se somente ao deslocamento dos portadores de carga.^{20,21}

Quando os eletrólitos sólidos poliméricos (SPE, sigla em inglês) foram pesquisados, notou-se que a condutividade iônica deles se comportava de modo intermediário entre os solventes sólidos cristalinos ou vítreos e os líquidos.²⁰ Os SPEs têm em suas estruturas grupos funcionais com heteroátomos com pares de elétrons livres, como o oxigênio. Essa característica torna possível a solvatação de alguns sais inorgânicos mono ou divalentes, e.g., LiClO_4 e o $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, pela cadeia.^{15,20,22,23} No instante em que o íon efetivamente se complexa ao sítio de solvatação, ocorre a separação entre as cargas iônicas, momento em que o cátion e o ânion se encaminham para direções opostas. Além do mais, os sítios de solvatação das cadeias poliméricas apresentam ligações covalentes flexíveis. Acima da temperatura de transição vítrea (T_g), essas cadeias movimentam-se de modo similar às moléculas de um solvente líquido. Consequentemente, durante o mecanismo de condutividade manifesta-se um processo de solvatação-dessolvatação ao longo da estrutura do material, levando os portadores de carga iônica (íons) a saltarem de um sítio de solvatação a outro – *hopping* –, além do deslocamento das próprias macromoléculas na matriz carregando consigo os íons – mecanismo veicular. Aliás, os dois mecanismos citados podem ocorrer concomitantemente.^{18–20,22–25} O mecanismo *hopping*, é exibido na figura 1.

A partir de 1978, essa nova classe de polímeros foi pesquisada por Armand *et al*.^{15,18,20,26}. Estes propuseram a aplicação desses materiais em baterias recarregáveis de lítio como filmes poliméricos transportadores de íons separando dois eletrodos de lítio reversíveis, um agindo como uma fonte de íons lítio (Li^+) e o outro sendo um receptor durante o processo de descarga, e *vice versa* durante o processo reverso.²⁰

Figura 1 – Mecanismo de transporte iônico intercadeia por *hopping*

Fonte: Adaptado de IWAKI *et al*, 2010.¹⁹

Apesar de vários cátions da tabela periódica terem sido combinados com diversos ânions resultando em sais para serem incorporados em SPE, os sais mais utilizados nesses materiais são aqueles compostos por Li^+ ligados fracamente a ânions volumosos pela fácil solubilização e, conseqüentemente, pela melhor condução iônica pelo polímero.^{15,20,22} O POE é o pioneiro e o principal exemplo de macromolécula utilizada em eletrólitos sólidos poliméricos.^{15,20,22,23} Uma ilustração da estrutura de um SPE de POE e sal LiClO_4 dissociado é apresentada a seguir na figura 2.

Figura 2 – Eletrólito sólido polimérico de POE e LiClO₄

Fonte: Autor.

Diversos fatores regem a condutividade iônica, σ , de um material. O valor dela pode ser obtido pela equação 1.

$$\sigma = n q \mu \quad (1)$$

De acordo com equação 1, n é a concentração de portadores iônicos, q é a carga dos íons e μ é a mobilidade iônica.^{18,20,22,27} Como pode ser observado, a concentração de íons (n), ou seja, de sais no SPE é diretamente proporcional à condutividade, entretanto a formação de interações íon-dipolo entre o cátion do sal e os heteroátomos da cadeia polimérica provoca um enrijecimento da cadeia, o aumento do valor da temperatura de transição vítrea (T_g) e, conseqüentemente, a diminuição da condutividade pela perda da mobilidade (μ) da cadeia. Além disso, um aumento excessivo na concentração do sal ocasiona um grande aumento na concentração de íons que podem interagir entre si, formando pares iônicos ou agregados e uma menor quantidade de espécies efetivamente portadoras de carga disponível para promover a condução, desse modo, diminuindo a condutividade.^{18-20,22,24,28} A figura 3 demonstra a interação entre os íons e o polímero em um SPE assim como a formação de agregados iônicos.

Figura 3 – Interação entre polímero e sal e formação de pares iônicos

Fonte: Adaptado de SILVA *et al*, 2005.²⁰

O POE foi estudado como uma matriz de eletrólito polimérico durante aproximadamente 20 anos. Entretanto, a utilização dele à temperatura ambiente se torna limitada por sua cristalinidade, aspecto que provoca o enrijecimento das cadeias poliméricas, impedindo a mobilidade iônica. Diversas pesquisas têm buscado modificações na estrutura deste material, assim como de outros SPEs, com a intenção de melhorar a condutividade iônica deles.^{20,22}

O aumento da condutividade iônica pode ser efetuado através da supressão de cristalinidade das cadeias do polímero, abaixando a temperatura de transição vítrea (T_g). Isso é geralmente realizado por adição de plastificantes do tipo polióis, como o glicerol e o etileno glicol. Este material interage com a macromolécula afastando as cadeias umas das outras, tendo como consequências o aumento da mobilidade dos íons, a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) e o aumento do seu caráter amorfo. Outros meios para melhorar a condutividade e provocar uma diminuição da T_g são a enxertia, a copolimerização e a produção de compósitos ou outros tipos de blends.^{18,22,24,29,30}

Os eletrólitos sólidos poliméricos apresentam como desvantagens em comparação com os condutores iônicos sólidos usuais baseados em cerâmicas (como β -alumina sódica, vidros e cristais inorgânicos) o modo de transporte de carga e o valor da condutividade iônica, que é de 100 a 1.000 vezes menor.^{20,21} Por outro lado, isso é compensado de algumas formas. A célula eletroquímica contendo eletrólitos poliméricos continua estável apesar das modificações de volume durante

os ciclos de carga e descarga, sem a observação da degradação de materiais cristalinos ou vítreos contidos nela por conta de tensões mecânicas.²⁰

Em suma, algumas características que o polímero deve apresentar para ser um bom condutor iônico são: caráter amorfo, capacidade de solvatar íons, baixa temperatura de transição vítrea, estabilidade eletroquímica e dimensional, resistência mecânica e a possibilidade de formar filmes/membranas ou pastilhas.¹⁸

1.3. Eletrólitos sólidos poliméricos de materiais naturais

Atualmente o homem usufrui a “Era dos Plásticos”.³¹ Este gênero de materiais, também denominados polímeros sintéticos, simbolizam um dos alicerces para o desenvolvimento da sociedade humana moderna.³²

Os recursos minerais fósseis, e.g., petróleo, são a maior fonte dos plásticos. A indústria química obtém 90% de sua matéria prima para produção de energia e síntese de substâncias, principalmente de polímeros sintéticos, a partir dessas jazidas, isso sem contar que aproveita 12% do total que é abstraído destas últimas, alcançando o terceiro lugar em utilização de material escoado das plataformas petrolíferas e de mineradoras. Ela perde apenas para a geração de energia (aproximadamente 54%) e transporte (35%). O sucesso da indústria de polímeros sintéticos nas últimas décadas é atribuído especialmente às características distintas e flexíveis de seus produtos.^{32,33}

Nas últimas décadas tornou-se imprescindível a pesquisa e o desenvolvimento de substitutos ambientalmente sustentáveis aos polímeros sintéticos atuais.^{31,34} Soluções como reciclagem e reutilização, apesar da relevância e dos esforços, apresentam pontos fracos como, por exemplo, os produtos finais de baixo custo e desempenho.^{4,32} Os polímeros ambientalmente degradáveis são uma segunda opção, cuja decomposição a curto prazo pode ser promovida pela exposição a diversos fatores ambientais, e.g., luz solar, oxigênio e microrganismos.^{32,33} A degradação por organismos vivos, ou biodegradabilidade, pode ser executada para qualquer tipo de polímero preparado para esse fim, independentemente se sua origem é natural, semissintética ou sintética.³³ Uma terceira saída seria a síntese de polímeros naturais (e.g. celulose) e não-naturais (e.g. poliestireno), – sendo estes últimos originalmente conseguidos via procedimentos envolvendo reagentes tóxicos

– por técnicas enzimáticas, reduzindo a necessidade de usar recursos fósseis na indústria química.³⁵

A substituição dos materiais sintéticos por substâncias oriundas de recursos naturais e renováveis, por exemplo, derivadas de vegetais e animais, é uma possibilidade promissora e viável.^{18,25,32,36} Algumas das razões para essa mudança de paradigma são a biodegradabilidade, a contribuição com o desenvolvimento sustentável, a fácil obtenção, a abundância e o baixo custo desse tipo de matéria prima.^{18,25,30,32}

Eletrólitos sólidos poliméricos produzidos a partir de substâncias naturais são facilmente preparados em forma de membranas, além de apresentarem alta estabilidade térmica e boas propriedades mecânicas.^{18,29} Trabalhos usando DNA^{30,36–40}, derivados de celulose^{29,41–44}, amido de mandioca^{25,45}, amido rico em amilopectina^{46,47}, amido de milho²⁸, quitosana^{48–50}, alginato de sódio¹⁹, agar^{15,36,51–53}, pectina^{18,54} e gelatina^{36,40,49,55} apresentaram condutividade iônica entre os valores de 10^{-3} e 10^{-5} S/cm. Esta faixa é excelente, pois está dentro das medidas já realizadas para polímeros artificiais, como o próprio POE.^{20,22}

1.4. Plastificantes

1.4.1. Características dos plastificantes

Os plastificantes são aditivos utilizados em polímeros com o intuito de melhorar a processabilidade, a flexibilidade, abaixar a temperatura de transição vítrea ou de fusão, além de reduzir a cristalinidade do material.^{4,44}

A plastificação traduz-se em incorporar o plastificante ao sistema pela mistura física com o polímero para modificar a viscosidade deste último, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas uma em relação à outra. Os materiais plastificantes são formados por moléculas relativamente pequenas em contraposição às dos polímeros, podendo ser sólidos, e.g., Elvaloy® da DuPont, que é usado para poli(cloreto de vinila) – PVC –, ou líquidos de baixa volatilidade, e.g., etileno glicol.^{4,18,44,56–58}

Alguns atributos que os plastificantes devem exibir para a manufatura de objetos majoritariamente poliméricos são compatibilidade ao sistema para que possa misturar-se de modo homogêneo, permanecer dissolvido ao ser resfriado à

temperatura ambiente e ter baixa taxa de difusão no material, além de pureza, baixa toxicidade, baixa pressão de vapor, ausência de coloração, pois ao contrário acarreta uma modificação da cor do polímero, estabilidade térmica e à luminosidade, serem insípidos e inodoros. Somado à isso, o plastificante precisa ter alta permanência ou baixa migração no material. Para constar esse requisito é necessário que ele apresente pouca volatilidade, baixa vulnerabilidade à migração para a superfície durante o processamento e o uso da peça (exsudação), e não seja extraído por solventes (lixiviação), como a água.^{18,44,59}

Quando se trabalha com polímeros é preciso ponderar sobre qual plastificante será adicionado, além de sua quantidade e a metodologia de mistura, pois o aditivo tem a capacidade de modificar diversas propriedades do sistema. Tomando essa cautela, pode-se alcançar o produto com as características almejadas como, por exemplo, alta estabilidade térmica, resistência mecânica e baixo custo.¹⁸ O conhecimento a respeito das transições que podem acontecer nos polímeros durante mudanças de temperatura é crucial ao lidar com sistemas contendo plastificantes, pois o desempenho esperado deste último é proporcional à familiaridade sobre tais alterações estruturais.^{18,44} Por essa razão, logo abaixo estão descritos alguns pontos desse conjunto de fenômenos.

1.4.2. Teoria da plastificação

Assim que são adicionados em um sistema contendo algum polímero, os plastificantes comportam-se neutralizando ou reduzindo as forças intermoleculares entre cadeias poliméricas. Claramente isso ocorre somente se houver afinidade química entre o aditivo e as macromoléculas. Caso essa condição estiver satisfeita, acontecerá a dispersão coloidal ou molecular, ou seja, o polímero inchará no plastificante e a solução será formada. Se existir incompatibilidade entre as duas substâncias, a mistura permanecerá como uma dispersão.^{18,44,57}

Desse modo, a similaridade das forças intermoleculares entre o polímero e o plastificante provoca a miscibilidade e compatibilidade entre os dois componentes, além de ajudar na permanência do aditivo no material. Nota-se que os plastificantes tem uma ação análoga a um solvente separando as moléculas dos polímeros, além de diminuir a energia para os movimentos moleculares, acarretando uma flexibilidade superior do material ao ser confrontado com similar sem aditivo.^{44,57}

As Teorias da Lubrificação, do Gel e do Volume Livre foram propostas para explicar o possível mecanismo de plastificação nos polímeros.^{44,60}

Na Teoria da Lubrificação, a resistência do material à deformação ocorre por causa da fricção das moléculas. O plastificante adicionado agiria igual a um lubrificante, diminuindo o atrito ao longo do deslocamento de uma macromolécula em relação à outra. Aliás, isso esclarece a eficiência de processamento do polímero com aditivo quando comparado àquele sem o aditivo.^{18,44}

Enquanto isso, a Teoria do Gel explana que o plastificante desfaz as diversas interações entre as cadeias poliméricas (polímero-polímero), e.g., pontes de hidrogênio e dipolo-dipolo, solvatando o material e criando interações polímero-plastificante.^{18,19,44}

Em contrapartida, a Teoria do Volume Livre, cuja origem remonta do conhecimento da temperatura de transição vítrea dos polímeros amorfos, ilustra que as moléculas do plastificante são pequenas, portanto possuem maior volume livre. Como resultado, o plastificante aumenta o volume livre do polímero, favorecendo os movimentos das cadeias poliméricas.^{18,44}

A compatibilidade entre um polímero e um dado plastificante pode ser aferida pelo parâmetro de solubilidade (δ) e a constante dielétrica (ϵ). Essas duas propriedades são essenciais por que muitos aditivos possuem valores próximos de parâmetros de solubilidade e peso molecular, contudo eles podem expor características diferentes em um mesmo material polimérico. Além de poder afastar as macromoléculas entre si, presume-se que o plastificante forme ligações dipolo-dipolo momentâneas com as cadeias poliméricas, semelhante à Teoria do Gel. Caso a força dessa interação polímero-plastificante for muito elevada, o efeito do afastamento torna-se ineficaz, ocasionando a formação de um material mais duro e rígido, com temperaturas de transições superiores que o polímero sem aditivo. Contudo, a interação entre as macromoléculas pode ser minimizada quando cada grupo polar das cadeias poliméricas permanece ligado a uma ou duas moléculas do plastificante, levando à diminuição da temperatura de transição vítrea do polímero.

A constante dielétrica (ϵ) de um solvente é diretamente proporcional ao seu poder de minimizar as repulsões e atrações eletrostáticas entre os íons contidos em seu meio. Assim sendo, um aditivo com baixa viscosidade e alta constante dielétrica decresce a barreira de potencial do transporte iônico e separa as cargas de um determinado sal, promovendo a condutividade iônica. Portanto, quanto mais alta a

constante dielétrica de um plastificante, maior a condutividade iônica do sistema que ele está incluído. Assim, a constante dielétrica torna-se uma importante propriedade para certificar a afinidade entre substâncias poliméricas e plastificantes.^{18,44,57} Como exemplo, os poliésteres apresentam uma constante dielétrica de 4 a 7 F/m, enquanto o glicerol consta 47 F/m.^{18,44,61,62}

1.5. Formaldeído

Aldeídos têm sido amplamente utilizados como agentes de reticulação em polissacarídeos e proteínas.⁶³ Glutaraldeído, formaldeído e glioxal possuem a capacidade de formar ligações cruzadas entre as cadeias de polímeros naturais, estabilizando a estrutura do material para que ele não atinja um estado fluído.^{15,48,49,64–66} Essa prática liga as macromoléculas em forma de rede, originando um polímero termorrígido por conta de sua falta de fluidez ao aquecimento.⁴ Desse modo pode-se observar que a ação de um agente de reticulação é aproximadamente a inversa de um plastificante.

Além de reticulante, o formaldeído tem propriedades antifúngicas e antimicrobianas, atributos vantajosos quando se trabalha com materiais facilmente degradáveis por fungos e bactérias.^{67,68} Por essas razões, ele geralmente é escolhido para ser adicionado em eletrólitos sólidos poliméricos com matriz de polissacarídeos e proteínas.^{15,48,49}

1.6. Goma gelana

Exopolissacarídeos microbianos são extraídos de diversos microrganismos há mais de cinco décadas. As unidades repetitivas desses polissacarídeos são geradas na membrana citoplasmática desses seres vivos, onde são sequencialmente polimerizadas e excretadas da célula microbiana. Esses polímeros naturais são produzidos industrialmente por culturas de microrganismos não virais imersos em caldos.^{69,70}

Bactérias como *Xanthomas campestris*, produtora da goma xantana, ou o fungo *Sclerotium rolfsii*, cujo polissacarídeo elaborado é a escleroglucana, têm a capacidade de sintetizar polímeros de estruturas lineares possuindo ramificações de tamanhos variados, contendo apenas um monômero (homopolímeros), ou de dois a

quatro espécies de monossacarídeos (heteropolissacarídeos) ao longo da macromolécula. Geralmente a arquitetura desses polissacarídeos é bastante regular. A diversidade de ligações glicosídicas ao longo da cadeia somada às variações de sequências monoméricas amplia consideravelmente as possibilidades de espécies moleculares. Entretanto, o número limitado de estruturas primárias dos polissacarídeos microbianos restringe a quantidade de conformações possíveis. Estas últimas contribuem para as diferenças de solubilidade e propriedades físicas observadas em cada substância gerada.⁶⁹⁻⁷¹

Esses polissacarídeos são comercialmente atrativos por conta de suas características únicas. Algumas delas que podem ser citadas são alta viscosidade em soluções aquosas ou propriedades gelificantes, compatibilidade com uma extensa variedade de sais em uma vasta faixa de pH e temperatura, solubilidade em água e coesão com outros polissacarídeos.⁶⁹ A viscosidade elevada citada deriva da linearidade dos polissacarídeos de alto peso molecular e sua tendência de formar estruturas em dupla ou tripla hélice. Isso acarreta uma variação na flexibilidade entre essas substâncias, onde algumas delas podem chegar a ser muito rígidas.⁷⁰ Desse modo, eles estão atualmente sendo aplicados de maneiras distintas, como na indústria alimentícia e farmacêutica.^{72,73}

Em 1978, Kang *et al* descobriram que a bactéria *Pseudomonas elodea* produzia uma substância denominada atualmente de goma gelana enquanto trabalhavam em uma divisão da empresa CP Kelco.⁷⁴ Microrganismos produtores desse polissacarídeo foram isolados de tecidos da planta *Elodea*. Estudos posteriores revelaram que eles eram uma nova espécie de *Pseudomonas*, assim obtendo o nome *Pseudomonas elodea*.^{75,76} Em 1994, foi descoberta a bactéria *Sphingomonas paucimobilis*, outra sintetizadora de goma gelana. Terminados os ensaios de toxicidade, essa substância recebeu aprovação para uso em alimentos das autoridades japonesas em 1988 e pela Food and Drug Administration (FDA) – agência reguladora norte americana – em 1992.^{71,73} A fotografia 1 exemplifica a goma gelana desacetilada em pó.

Fotografia 1 – Goma gelana desacetilada em pó

Fonte: Autor.

A goma gelana é um exopolissacarídeo aniônico linear, constituída pelos monômeros α -1,4-L-raminose, β -1,3-D-glicose e β -1,4-D-ácido glucorônico nas razões molares 1:2:1. A forma nativa (*high acyl* – GGHA) tem alto teor de grupos acila, denominados L-glicerato e acetato, enquanto a gelana desacetilada (*low acyl* – GGLA) tem baixo teor.^{71,75–78} O grupo acetato influencia quanto às propriedades do gel formado. De um lado, a goma nativa origina géis macios, elásticos e sem brilho. Em contrapartida, a desacetilada cria géis duros, não elásticos e com alto brilho.⁷¹

A goma gelana guarda o atributo de gerar géis termo reversíveis, ou seja, suas propriedades físico-químicas são reversíveis em processos de aquecimento de até 120°C com posterior resfriamento. A gelificação desse material ocorre pelo estabelecimento de duplas hélices ocasionado pela complexação com cátions e formação de ligações de hidrogênio com a água, resultando em uma rede tridimensional. A interação eletrostática entre os cátions e os grupos carboxilato

auxilia a estabilização da tripla hélice, moldando zonas de junção.^{71,79} A figura 4 apresenta a estrutura monomérica da goma gelana.

Figura 4 – Estrutura dos monômeros da goma gelana

Fonte: Adaptado de Noor *et al*, 2012.⁷⁷

Esse polissacarídeo já foi pesquisado como matéria-prima para proteção de pedaços de frutas⁸⁰ e de hidrogéis para liberação de fertilizantes.^{71,81} Também apresentou diversas aplicações nas áreas farmacêutica e médica.^{76,78,81}

A goma gelana como material de um eletrólito sólido polimérico foi estudada por Neto *et al*⁸² e Noor *et al*.⁷⁷ Neste último trabalho, LiCF_3SO_3 foi adicionado como fonte de cátions Li^+ . A membrana contendo 40% em massa de sal em comparação à massa do polissacarídeo adicionado apresentou uma condução iônica de $5,4 \times 10^{-4}$ S/cm, o que foi considerado um ótimo resultado, já que não são todos os eletrólitos a base de polímeros naturais que atingem um patamar de condutividade iônica tão elevado.⁷⁷ Por outro lado, eletrólitos produzidos a partir de outros materiais naturais conseguiram alcançar valores entre 10^{-4} e 10^{-3} S/cm.^{39,51,83}

1.7. Compósitos

Os compósitos são descritos como sendo materiais multifásicos que exibem proporções significativas das características de suas fases, matriz e reforço, resultando em uma melhor combinação de propriedades.³ Eles geralmente são a associação de um componente de reforço, feito de uma substância mais resistente e

inorgânica, incorporado a uma matriz ou fase dispersa, geralmente natural ou orgânica sintética.^{3,84}

Materiais compósitos preparados a partir de fibras naturais, e.g., madeira e ossos, foram utilizados por séculos pela humanidade. Por exemplo, tijolos com reforço de palha em sua estrutura são usados há mais de 2000 anos. Recorrendo ao século XIX, fibras sintéticas começaram a serem incluídas nos polímeros artificiais, cujo desenvolvimento tinha sido recente. Nesse caso, podemos citar a resina sintética baquelite reforçada com fibra de linha, aplicada como matéria-prima de equipamentos elétricos.^{84,85}

A partir da segunda metade do século XX, compósitos leves começaram a ser empregados como isolantes em sistemas elétricos e cúpulas de radares pelas suas propriedades eletromagnéticas. Durante as décadas de 80 e 90, esses materiais foram aplicados em aperfeiçoamento de veículos espaciais e aviões militares. Nos últimos anos, por questões ambientais e econômicas, como o alto preço da produção de substâncias sintéticas, as pesquisas envolvendo compósitos se voltaram para os materiais de cunho natural. Além disso, o avanço da tecnologia estimulou o surgimento de novos compósitos para atender às necessidades modernas.⁸⁵

Alguns estudos sobre esses materiais são dignos de menção. Wei *et al*⁸⁶ incorporou nanopartículas de hidroxiapatita (NHAP) em ácido poli-L-lático (PLLA), obtendo um compósito capaz de mimetizar de modo eficiente os componentes minerais e microestrutura dos ossos naturais, assim podendo ser aplicado em engenharia de tecidos ósseos. Em outro caso, Ramasubramaniam *et al*⁸⁷ elaborou compósitos de poli(fenileno etinileno) (PPE) misturado a polycarbonato ou poliestireno contendo nanotubos de carbono. A condutividade elétrica desses materiais apresentaram 14 ordens de magnitude a mais que seus similares sem carga de reforço.

1.8. Nanocompósitos

Material nanocompósito é descrito como uma matriz, geralmente polimérica, com algum tipo de carga a baixa concentração em escala nanométrica dispersa em seu meio.⁸⁴ Assim sendo, esse tipo de material é semelhante quanto à composição

dos compósitos descritos anteriormente, tendo como diferencial o tamanho da carga adicionada ao sistema.

Na década de 1920, iniciou-se pesquisas sobre intercalação de moléculas orgânicas em argilas. Isso se sucedeu principalmente por conta da introdução da técnica de difração de raios-X em 1913. Por volta dos anos 50, nanocompósitos contendo argilas começaram a ser estudados. Em 1963, a Union Oil aprimorou técnicas para a fabricação desses materiais, como a intercalação do polímero por fusão e intercalação com solvente. Alguns anos depois, a Unikita submeteu uma patente relatando a polimerização *in situ* de um nanocompósito feito de poliamida Nylon-6 (N6).⁸⁸

Em 1987, pesquisadores da Toyota, Fukushima e Inagaki exibiram as melhorias de diversas propriedades do N6 decorrentes do acréscimo de argila montmorilonita, como aumento da resistência mecânica, em comparação à poliamida pura.⁸⁹

Recentemente, os nanocompósitos tem atraído muito interesse nas áreas de pesquisa e desenvolvimento por conta dos melhoramentos nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas em comparação com seus componentes puros.⁹⁰ Eles são materiais híbridos feitos pela dispersão a baixas concentrações de reforços de fibras, plaquetas ou partículas em escala nanométrica em matrizes.^{22,84,91,92} Um tipo de nanocompósito que tem chamado a atenção é o constituído de matriz polimérica com reforço de argila (silicatos). O uso de argilas em nanocompósitos poliméricos resulta em algumas vantagens como a obtenção de materiais com estrutura intercalada, alta resistência e baixo custo, o que é devido a sua abundância na natureza. Muitas empresas e companhias estão investindo e desenvolvendo um número crescente de produtos com esse material, como peças de automóveis, embalagens de alimentos, corantes, pigmentos, biosensores, baterias de estado sólido, janelas eletrocromicas (dispositivos eletroquímicos que mudam de coloração em função da aplicação de pequeno potencial elétrico) e hidrogéis.⁹⁰

As argilas usadas para nanocompósitos poliméricos são classificadas em três grupos. O tipo 2:1 consiste em camadas de folhas octaédricas de alumina entre duas tetraédricas de sílica; o grupo 1:1 tem camadas alternadas de folhas octaédricas de alumina e tetraédricas de sílica e o terceiro gênero é o ácido silícico lamelar, que é basicamente folhas tetraédricas de silício com diferentes espessuras.

Alguns exemplos de argila 2:1 são montmorilonita, hectorita, saponita, fluorohectorita, laponita e fluoromica, todas de carga líquida negativa. No caso das argilas 1:1, temos a caulinita e a haloisita, ambas de carga líquida neutra. O ácido silícico têm em seu grupo a kanemita e o octosilicato, os dois com carga negativa.⁹⁰

Montmorilonita (MMT), hectorita e saponita são os silicatos em camadas mais utilizados em nanocompósitos.⁹⁰⁻⁹³ Eles apresentam uma carga líquida negativa em suas camadas por conta da substituição isomórfica de cátions de silício por Al^{3+} nas camadas tetraédricas e Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} na camada octaédrica. A carga negativa é contrabalanceada por cátions inorgânicos, e.g., Na^+ , Ca^{2+} ou NH_4^+ , localizados nas galerias entre as camadas.^{84,92,94,95} A figura 5 mostra a estrutura da argila MMT.

Figura 5 – Estrutura da argila montmorilonita

Fonte: Adaptado de RAY *et al*, 2003⁹²

Três métodos são utilizados para preencher as camadas de argila com a matriz polimérica de acordo com a natureza dos componentes e das condições de processamento. Na polimerização *in-situ* monômeros são inseridos entre as camadas laminadas, polimerizados por calor, radiação, difusão de um iniciador ou catalisador. A intercalação do polímero pelo método em solução usa um determinado solvente para esfoliar as camadas de argila em lamelas, adicionar um polímero que vai ser adsorvido pelas folhas, posteriormente eliminando o solvente por evaporação. Esta técnica é muito utilizada com polímeros solúveis em água. O

terceiro método é a intercalação do polímero por fusão. Neste caso, a argila em camada é diretamente misturada com a matriz polimérica no estado fundido e o polímero penetra no espaço entre as lamelas. Porém, este último método pode representar um problema por degradar o polímero.^{84,90-93}

A mistura de minerais argilosos com polímeros pode resultar em três estruturas diferentes: intercaladas, esfoliadas e/ou floculadas. O nanocompósito intercalado forma-se quando monocamadas de cadeias poliméricas são inseridas entre os espaços das folhas, ou lamelas, da argila, resultando em estruturas alternadas bem ordenadas. Lamelas dispersas uniformemente em uma matriz polimérica originam estruturas esfoliadas ou delaminadas. A estrutura floculada forma-se através da interação entre os grupos hidroxila das folhas. Na maioria dos casos, a completa esfoliação da argila é difícil de ser atingida e resulta em uma mistura de estruturas intercalada-floculada ou intercalada-esfoliada.^{84,90,96} As variadas estruturas de compósitos e nanocompósitos podem ser observadas na figura 6 a seguir.

Figura 6 – Estruturas dos compósitos e nanocompósitos

Fonte: Adaptado de PANDEY *et al*, 2005 e RAY *et al*, 2003^{91,93}

Muitos polímeros, sintéticos e naturais, foram utilizados em variadas pesquisas de nanocompósitos. Eles apresentaram bons resultados, como melhoramento nas propriedades mecânicas e térmicas, na condução iônica, na impermeabilidade contra gases, água e hidrocarbonetos, além de muitos serem biodegradáveis.^{22,90,91,93}

No caso de nanocompósitos cuja condutividade iônica foi estudada, notou-se que as interações polímero-íon, polímero-argila e íon-argila têm um papel importante para esse atributo. Ao se considerar a interação entre argila e íon, a carga líquida negativa na superfície da nanopartícula ajuda os heteroátomos do polímero a dissociar os sais de lítio adicionados ao material, ocasionando um acréscimo de transportadores de carga. Por outro lado, na interação entre polímero e argila, as partículas podem diminuir a cristalinidade da macromolécula, aumentando o caráter amorfo desta última, conseqüentemente favorecendo o transporte iônico através dela.^{22,97}

Em 1970, Parfitt e Greenland⁹⁸ estudaram amplamente sobre a adsorção de moléculas de poli(etileno glicóis) (PEG) contendo diversos pesos moleculares em argila montmorilonita com distintos cátions trocáveis. Eles relataram que o polímero é adsorvido fortemente à carga de argila, além do primeiro ser responsável pelo aumento do espaçamento basal das lamelas da montmorilonita. Duas décadas mais tarde, Ruiz-Hitzky e Aranda⁹⁹ intercalaram macromoléculas de POE em Li⁺esmetita, desse modo obtendo condutores iônicos que deram início ao desenvolvimento de nanocompósitos do tipo polímero-argila com aplicações eletroquímicas.

Em 2001, Chen e Chang¹⁰⁰ mostraram que a adição de montmorilonita modificada por moléculas orgânicas com função amina auxiliavam na ampliação em até dezesseis vezes na condutividade iônica de eletrólitos sólidos poliméricos POE – LiCF₃SO₃. A condutividade do eletrólito sem carga de MMT foi de aproximadamente $3,16 \times 10^{-7}$ S/cm a 30°C, enquanto a amostra com carga alcançou $5,72 \times 10^{-6}$ S/cm nessa mesma temperatura. Samir *et al*¹⁰¹ observaram alguns anos depois que POE contendo carga de microfibras de celulose mantinha uma condutividade iônica no patamar de 10^{-4} S/cm, entretanto os nanocompósitos apresentaram um decréscimo nessa propriedade em comparação com eletrólitos sem o aditivo. Não demorou muito para que Wang e Dong¹⁰² notassem que sistemas de eletrólitos contendo o copolímero poli(fluoreto de vinilideno-hexafluoro-propileno) (PVDF-HFP) poderiam ter sua condutividade melhorada ao terem em sua matriz argila montmorilonita organofílica. Por um lado, os eletrólitos com ausência de MMT modificada evidenciaram uma condutividade iônica de $5,01 \times 10^{-4}$ S/cm a 0°C. Paralelamente, os nanocompósitos chegaram a $1,00 \times 10^{-3}$ S/cm em condições semelhantes de temperatura. Ademais, os nanocompósitos exibiram uma estrutura esfoliada nos

difratogramas oriundos da técnica de WAXS (*Wide angle X-ray scanning*). Eletrólitos nanocompósitos de poli(metil metacrilato) (PMMA) com argila montmorilonita organofílica foram estudados por Deka *et al.*¹⁰³ Eles reportaram em seu artigo que a condutividade iônica foi superior na amostra contendo a maior quantidade de carga de MMT em confronto com aquela sem carga. Os resultados da matriz sem argila foram próximos de $5,00 \times 10^{-4}$ S/cm a 25°C. Alternativamente, o eletrólito contendo reforço aproximou-se de $1,58 \times 10^{-3}$ S/cm também a 25°C. Além disso, provaram que o decréscimo da condutividade ao longo de um período de dez dias era inferior no nanocompósito. O grupo promoveu outro trabalho semelhante usando poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com MMT organofílica. A condutividade passou de $6,31 \times 10^{-4}$ S/cm na amostra sem carga para $3,16 \times 10^{-3}$ no nanocompósito a 25°C. As imagens do MEV revelaram que os poros anteriormente encontrados no eletrólito sem adição de argila são reduzidos no material contendo MMT.¹⁰⁴ Mohapatra *et al.*¹⁰⁵ descreveu em seu trabalho com eletrólitos nanocompósitos, cuja matriz era POE, o reforço tratava-se de MMT SWy-2 modificada com sal de amônio e o sal utilizado com fonte de cátions era LiClO_4 , que a condutividade iônica foi de $4,44 \times 10^{-7}$ S/cm em matrizes puras para $6,48 \times 10^{-5}$ S/cm nas amostras com a argila, ambas as medidas executadas a 30°C. Os autores demonstraram que os nanocompósitos adquiriram estrutura predominantemente esfoliada e que a carga não melhorou a estabilidade térmica do material.

Melo *et al.*¹⁰⁶ estudou filmes nanocompósitos de amido – goma xantana / Na^+MMT que apresentaram transparência superior, além de menor permeabilidade ao vapor de água, ao serem confrontados com os filmes de polímeros sem carga. Nanocompósitos com a configuração SSPS (*soybean polysaccharide*) / haloisita foram pesquisados por Alipoormazandarani *et al.*¹⁰⁷. Esses materiais mostraram diminuição na permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio, e aumento na temperatura de transição vítrea e na resistência mecânica. Nanocompósitos de goma guar / MMT produzidos por Mansa e Detellier¹⁰⁸ exibiram estruturas que podiam ser controladas pelo tipo de goma guar utilizada como matriz.

Mattos⁴⁹ adicionou nanopartículas de óxido de zircônio, óxido de estanho e ouro em membranas de gelatina com ácido acético como doador de prótons (H^+). Apesar das membranas contendo óxido de zircônio e ouro terem se mostrado praticamente transparentes, com transmitância acima de 70% (as amostras com nanopartículas de óxido de estanho se apresentaram opacas) a adição de

nanopartículas tornou os eletrólitos inadequados para serem aplicados em janelas electrocrômicas. Isso aconteceu devido à baixa condutividade iônica, que se mostrou abaixo de 10^{-6} S/cm em todas as amostras.

Por fim, apesar das amostras com nanopartículas de óxido de zircônio, ouro e estanho não terem se mostrado promissoras em eletrólitos sólidos poliméricos, todos os materiais com o reforço de argilo minerais apresentaram melhora das propriedades estudadas.⁹⁰

1.9. Janelas electrocrômicas

Dispositivos electrocrômicos ou *electrochromic devices* (ECD, sigla em inglês), também denominados janelas inteligentes, exibem mudança de transmitância de radiação no UV – 200 nm a 400 nm – e no visível – 400 nm a 800 nm. Quando aplicados, e.g., em imóveis ou veículos, criam contraste visual entre ambientes externos e internos e diminuem a passagem de luz visível, raios ultravioleta e infravermelho. Desse modo, eles são capazes de reduzir o aquecimento de ambientes através do controle de luminosidade e calor, assim abreviando o consumo de energia utilizada para resfriamento ou para lâmpadas.^{36,109,110}

Esses sistemas são opto-eletoquímicos, fisicamente compostos por dois eletrodos e um eletrólito entre eles. O funcionamento deles se baseia no fenômeno electrocrômico, que pode ser descrito como a mudança reversível de coloração de um material ao ser aplicada uma corrente ou potencial elétrico. As aplicações desses dispositivos são variadas, entre elas podemos exemplificar janelas, tetos solares, viseiras e retrovisores de meios de transporte, além de *displays* de aparelhos dependentes de tecnologia eletro-óptica.³⁶

Quando verificamos as vantagens de retrovisores passíveis de escurecimento, eles minimizam a reflexão de luz de alta intensidade, evitando possíveis danos visuais ao motorista. No caso das janelas com essa mesma tecnologia implantada, infelizmente elas ainda têm um preço muito elevado, sendo até mesmo consideradas artigos de luxo. Isso demonstra que muitas pesquisas precisam ser focadas nessa área com o intuito de baratear produtos derivados desse gênero.^{36,111,112}

Os ECDs começaram a ser estudados em 1984 e atualmente estão sendo bastante difundidos, por exemplo, através da instalação de janelas electrocrômicas

em diversas construções, principalmente nos Estados Unidos e Europa.¹¹² Eles já são vendidos comercialmente na forma de retrovisores de carros ou janelas de aviões Boeing 787 (*Dream Liner*) para controle de transmissão de ondas que variam desde o infravermelho até o ultravioleta.^{18,30,36,40,113} A Gentex Corporation¹¹⁴ fornece soluções em ECDs para automóveis e mais recentemente para aeronaves. A Magna Mirrors¹¹⁵ também vende espelhos retrovisores com essa tecnologia para grandes montadoras de automóveis, como a Honda e Citroën. Por outro lado, a View Glass¹¹⁶ fabrica e instala janelas inteligentes em prédios de variados projetos arquitetônicos.

Os sistemas eletrocromicos podem trabalhar tanto no modo de reflexão, e.g., *displays* de aparelhos eletrônicos como celulares e retrovisores, como no modo de transmissão, iguais aos aproveitados em janelas.^{36,117} Por conta disso, eles podem ter múltiplas configurações de camadas com diferentes composições, sendo estas últimas preparadas por técnicas distintas de deposição.³⁶

As janelas eletrocromicas refletivas experimentais/laboratoriais, geralmente são montadas utilizando um eletrodo de trabalho eletrocromico, e. g., azul da Prússia (PB, sigla em inglês de *Prussian Blue*) depositado em um substrato de vidro condutor (por exemplo ITO – óxido de estânio dopado com índio), e um contra-eletrodo de CeO₂-TiO₂ também depositado sobre uma superfície de vidro condutor, ambos separados por um eletrólito; nas duas extremidades dessa estrutura são fixadas fitas de cobre para melhorar o contato elétrico.^{36,118,119} A figura 7 mostra um esquema das camadas de um ECD com filme de azul da Prússia como a camada eletrocromica.

Figura 7 – Representação de um dispositivo eletrocromico

Fonte: Adaptado de Sentanin *et al*, 2012.³⁶

O hexacianoferrato férrico, conhecido por azul da Prússia é um composto químico descoberto de modo acidental por Diesbach, constituído por átomos de ferro com valências (Fe^{+2} e Fe^{+3}) distribuídas alternadamente intercalados por ligantes cianos (CN^{-1}). Cada núcleo metálico está coordenado a seis grupos ciano.^{30,120} Esta substância tornou-se um dos principais objetos de estudo sobre complexos de valência mista nas últimas décadas por seus atributos particulares, como o seu eletrocromismo. Este fenômeno é oriundo da mudança de valência de um dos dois centros metálicos da molécula, o que ocasiona uma alteração de energia de transferência de carga e da banda de absorbância do azul da Prússia. As combinações de estados redox do ferro dessa substância provocam mudanças reversíveis na coloração na seguinte ordem: branco (-0,2 V) – azul (0,6 V) – verde (1,0 V) – amarelo (1,5 V), contudo a transição de estado incolor para azul é a mais explorada, inclusive em dispositivos eletrocromicos tanto na forma de espécies funcionais individuais^{118,119} quanto esse material combinado com polímeros eletrocromicos.^{30,121,122} Quando o azul da Prússia $[\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]^-$ de coloração azul escura é reduzido, ele forma o branco da Prússia, $[\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]^-$, também

denominado sal de Everitt (*Everitt's salt*). As reações para essa alteração são descritas logo abaixo: ^{118,120}

Deve-se ressaltar que, os termos “solúvel” e “insolúvel” nas duas equações não dizem respeito à capacidade das duas formas de azul da Prússia de se solubilizarem. Trata-se de um comparativo quanto à peptização, ou seja, quando colocados em contato a um agente dispersante um complexo mostra maior dispersão ao meio em comparação ou outro.

Munro *et al* ¹²³ desenvolveram uma janela eletrocromica constituída por ITO/WO₃/Li⁺–eletrólito/CeO₂-TiO₂/ITO. O eletrólito era um nanocompósito feito de silanos. Este dispositivo apresentou uma variação na transmitância de 80% a 20%, sendo estas porcentagens os estados colorido e transparente respectivamente. No entanto, Assis *et al* ¹¹⁸ registraram dispositivos eletrocromicos exibindo variação de coloração verde–amarelo configurados como ITO/PB/eletrólito/CeO₂-TiO₂/ITO, sendo o eletrólito composto por poli(vinil butiral) (PVB), resultaram em uma variação de refletância de 46% a 23% em 550 nm. Em outro trabalho, Assis *et al* ¹¹⁹ demonstraram que ECDs do tipo ITO/PB/eletrólito de DNA–Er(CF₃SO₃)₃/CeO₂-TiO₂/ITO apresentaram variação de refletância de 25% a 686 nm, enquanto sistemas ITO/PB/eletrólito de Agar–Er(CF₃SO₃)₃/CeO₂-TiO₂/ITO mostraram 35% de diferença de refletância no mesmo comprimento de onda.

2. OBJETIVO

O principal objetivo desta pesquisa foi:

- A preparação e o estudo de eletrólitos poliméricos nanocompósitos a base de goma gelana e argila montmorilonita para verificar possível aplicação de tais materiais em janelas eletrocromicas.

Os objetivos específicos foram:

- O estudo da influência da adição de quantidades diferentes de argila montmorilonita (MMT) Na⁺SYN-1 liofilizada na condutividade iônica e na estrutura de filmes nanocompósitos feitos a partir de uma matriz de polímero natural goma gelana caracterizando-os por espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia de transmissão e refletância no UV-vis, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria;
- A montagem de janelas transmissivas tipo vidro/ITO/PB/Li⁺-eletrólito/CeO₂-TiO₂/ITO/vidro e caracterizá-las por técnicas de voltametria cíclica, cronocoulometria e espectroscopia de transmissão no UV-vis.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação dos filmes

3.1.1. Goma gelana sem adição de argila Montmorilonita

As membranas de goma gelana sem argila foram preparadas em triplicatas, colocando-se 1 g de goma gelana em 28 béqueres de 250 ml de volume, sendo que 14 deles continham goma gelana nativa (Kelcogel® – CGHA) e 14 goma gelana desacetilada (Kelcogel® – CGLA). Em seguida, foram adicionados 150 ml de água Millipore Milli-Q® com resistividade controlada de $18 \text{ m}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 25°C em cada um dos béqueres e as misturas resultantes foram colocadas sob agitação magnética por 1 hora à temperatura ambiente para completa homogeneização. Entre 0,0 g e 0,4 g de LiClO_4 (Vetec Química – P.A. ACS), 0,125 ml de formaldeído (Sigma-Aldrich – P.A.) e 0,40 g de plastificante (glicerol Sigma-Aldrich – P.A. ACS ou etileno glicol Synth – 300 U.S.P.) foram adicionados às dispersões sob agitação magnética, como indicado pelas tabelas 1 e 2. Cada um dos tipos de plastificantes foram acrescentados em 14 béqueres, 7 contendo dispersões de goma gelana nativa e 7 com a desacetilada. A fotografia 2 exibe a dispersão de goma gelana durante preparação da membrana.

Posteriormente, elas foram mantidas em agitação magnética por 24 horas, transferidas para placas de Petri de acrílico e de Teflon® e colocadas em estufa a 40°C para secagem até formação de membranas transparentes. Na fotografia 3 podemos ver as dispersões dos eletrólitos de goma gelana na estufa. As placas com as membranas foram retiradas da estufa e colocadas em dessecador para futuras análises.⁷⁷.

Fotografia 2 – Dispersão de goma gelana em agitação

Fonte: Autor.

Fotografia 3 – Dispersões de goma gelana durante processo de secagem em estufa a 40°C

Fonte: Autor.

Tabela 1 – Formulações das membranas de goma gelana *high acyl* (CGHA). Erro experimental da balança analítica $\pm 0,00001$ g

Amostra	Goma Gelana (g)	Plastificante (g)	LiClO₄ (g)
GGHA-EG0	1,0000	Etileno Glicol – 0,4000	0,0000
GGHA-EG1	1,0000	Etileno Glicol – 0,4000	0,0100
GGHA-EG2	1,0000	Etileno Glicol – 0,4000	0,0200
GGHA-EG5	1,0000	Etileno Glicol – 0,4000	0,0500
GGHA-EG10	1,0000	Etileno Glicol – 0,4000	0,1000
GGHA-EG20	1,0000	Etileno Glicol – 0,4000	0,2000
GGHA-EG40	1,0000	Etileno Glicol – 0,4000	0,4000
GGHA-G0	1,0000	Glicerol – 0,4000	0,0000
GGHA-G1	1,0000	Glicerol – 0,4000	0,0100
GGHA-G2	1,0000	Glicerol – 0,4000	0,0200
GGHA-G5	1,0000	Glicerol – 0,4000	0,0500
GGHA-G10	1,0000	Glicerol – 0,4000	0,1000
GGHA-G20	1,0000	Glicerol – 0,4000	0,2000
GGHA-G40	1,0000	Glicerol – 0,4000	0,4000

Fonte: Autor.

Tabela 2 – Formulações das membranas de goma gelana *low acyl* (CGLA). Erro experimental da balança analítica $\pm 0,00001$ g

Amostra	Goma Gelana (g)	Plastificante (g)	LiClO ₄ (g)
GGLA-EG0	1,0000	Etileno Glicol – 0,4000	0,0000
GGLA-EG1	1,0000	Etileno Glicol – 0,4000	0,0100
GGLA-EG2	1,0000	Etileno Glicol – 0,4000	0,0200
GGLA-EG5	1,0000	Etileno Glicol – 0,4000	0,0500
GGLA-EG10	1,0000	Etileno Glicol – 0,4000	0,1000
GGLA-EG20	1,0000	Etileno Glicol – 0,4000	0,2000
GGLA-EG40	1,0000	Etileno Glicol – 0,4000	0,4000
GGLA-G0	1,0000	Glicerol – 0,4000	0,0000
GGLA-G1	1,0000	Glicerol – 0,4000	0,0100
GGLA-G2	1,0000	Glicerol – 0,4000	0,0200
GGLA-G5	1,0000	Glicerol – 0,4000	0,0500
GGLA-G10	1,0000	Glicerol – 0,4000	0,1000
GGLA-G20	1,0000	Glicerol – 0,4000	0,2000
GGLA-G40	1,0000	Glicerol – 0,4000	0,4000

Fonte: Autor.

3.1.2. Purificação da argila SYN-1

A argila selecionada para ser o reforço do nanocompósito de goma gelana foi a *synthetic mica-montmorillonite* SYN-1, gentilmente cedida pela prof.^a Dr.^a Carla Cristina Schmitt Cavalheiro. Ela tem uma alta CTC (capacidade de troca catiônica), que é entre 70 e 140 meq/100g do material. Apenas por comparação, a argila natural STx-1 tem uma CTC média de 84,4 meq/100g.¹²⁴ A SYN-1 foi selecionada com o intuito de verificar os possíveis efeitos que uma argila com grande concentração de cátions no interior das lamelas (NH₄⁺ no caso da argila SYN-1)^{125–127} pode provocar nos nanocompósitos do ponto de vista da condutividade iônica. Ademais, de acordo com a literatura, materiais argilosos com alta CTC auxiliam mais a dissociação iônica que aqueles com valores menores. Espera-se que ocorra esse mesmo tipo de interação entre a argila SYN-1 e o sal LiClO₄, o que resultará em um melhoramento da condutividade iônica.⁹⁷ A fotografia 4 apresenta a argila

NH₄⁺SYN-1 (argila SYN-1 contendo predominantemente íons amônio entre as lamelas) antes do processo de troca catiônica e purificação.

Para a purificação e troca catiônica (NH₄⁺ por Na⁺) da argila, 40 g de SYN-1 (Barasym SSM-100 – NL Industries) foram adicionados em 4 L de água destilada. A mistura foi mantida em agitação por 2 horas. HCl 2 mol/L foi adicionado sob agitação até que o pH chegasse a 3,5 para a remoção de íons carbonato (CO₃²⁻). A dispersão foi agitada por aproximadamente 20 minutos e sofreu três centrifugações a 10000 rpm, a 25°C, por 30 minutos para serem eliminados sais solúveis em água. O sobrenadante foi descartado e o sedimento suspenso em 4 L de água destilada. NaOH foi adicionado à dispersão sob agitação até que o pH atingisse 8,0. A dispersão ficou em repouso por 12 horas.⁸⁴

Fotografia 4 – Argila montmorilonita (MMT) NH₄⁺SYN-1 antes da purificação

Fonte: Autor.

Fotografia 5 – Dispersão da argila SYN-1 durante purificação

Fonte: Autor.

O sobrenadante foi sifonado e armazenado em béquer. Depois foram adicionados ao sobrenadante HCl 2 mol/l até que o pH atingisse 3,5 e aproximadamente 160 g de NaCl (Synth – P.A. ACS). O sedimento no outro frasco foi suspenso novamente em água destilada e seu pH ajustado para 8,0 com NaOH. As dispersões ficaram em repouso por 12 horas para floculação da argila na dispersão de pH 3,5. Este procedimento foi repetido até que o sobrenadante da dispersão da argila com pH 8,0 ficasse translúcido, sem material em suspensão.⁸⁴ A fotografia 5 mostra as dispersões de argila durante essa etapa. O béquer ao centro da fotografia 5 contém a mistura com pH 3,5, cujo sobrenadante era diariamente descartado, enquanto o conteúdo do béquer à esquerda da imagem (pH 8,0) era sifonado ao primeiro citado.

Fotografia 6 – Argila SYN-1 durante etapa de liofilização

Fonte: Autor.

Com isso, a dispersão com pH 8,0 e o sobrenadante da argila com pH 3,5 foram descartados. O material restante foi centrifugado a 10.000 rpm a 25°C por 30 minutos. Depois ele foi colocado para diálise em água destilada para purificação até teste negativo de íons cloreto. Esse teste foi executado através da adição de AgNO_3 0,1 mol/l a uma pequena alíquota da suspensão. Por fim, a argila purificada foi liofilizada em um equipamento Thermo Electron Corporation, modelo Moduly0D, e armazenada para uso.⁸⁴ A fotografia 6 apresenta a argila SYN-1 sendo liofilizada. Por outro lado, a fotografia 7 mostra a argila purificada e pronta para ser utilizada nos nanocompósitos.

Fotografia 7 – Argila montmorilonita (MMT) Na⁺SYN-1 após purificação

Fonte: Autor.

3.1.3. Goma gelana com adição de argila Montmorilonita

As membranas foram preparadas em triplicatas através do método em solução. Inicialmente, 20 ml de água Millipore Milli-Q com resistividade controlada de $18 \text{ m}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, a 25°C , foram adicionadas em 6 béqueres de 50 ml, seguidas pela adição de quantidades diferentes de argila liofilizada SYN-1 (Barasym SSM-100 – NL Industries) em cada um deles. A mistura foi colocada em agitação magnética por 24 horas.

Enquanto isso, uma suspensão da matriz polimérica GGLA-G40 foi preparada com base no melhor resultado de condutividade que ela apresentou na primeira etapa do experimento. Para isso, 6 g de goma gelana *low acyl* (tipo Kelcogel® GGLA) foi pesada em um béquer de 1000 ml de volume, 780 ml de água Millipore Milli-Q® com resistividade controlada de $18 \text{ m}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, a 25°C , foram adicionadas e a mistura resultante foi colocada sob agitação magnética por 24 horas à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) para completa homogeneização.

Posteriormente, 2,4 g de LiClO_4 (Vetec Química – P.A. ACS), 0,75 ml de formaldeído (Sigma-Aldrich – P.A.) e 2,4 g de plastificante glicerol (Sigma-Aldrich – P.A. ACS) foram adicionados na suspensão contendo goma gelana *low acyl* sob agitação magnética. A suspensão do polímero foi mantida sob agitação magnética vigorosa por 2 horas para homogeneização.

Com isso, a suspensão resultante de goma gelana foi dividida igualmente em 6 béqueres de 250 ml, as suspensões de argila previamente preparadas foram adicionadas sob agitação magnética em cada béquer contendo a suspensão polimérica. As misturas de goma gelana e $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ liofilizada foram mantidas em agitação magnética por 24 horas, transferidas para placas de acrílico e colocadas em estufa a 40°C para secagem até formação de membranas transparentes. Finalmente, as placas com as membranas foram retiradas da estufa e colocadas em dessecador para futuras análises.

As formulações das membranas de goma gelana com argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ são apresentadas na tabela 3. A fotografia 8 mostra, particularmente, a amostra de nanocompósito GG-MMT10 (ver tabela 3).

Tabela 3 – Formulações das membranas de goma gelana com argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$.
Erro experimental da balança analítica $\pm 0,00001$ g

Amostra	Goma gelana (g)	Argila MMT $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ (g)
GG-MMT1	1,0000	0,0100
GG-MMT5	1,0000	0,0500
GG-MMT10	1,0000	0,1000
GG-MMT15	1,0000	0,1500
GG-MMT20	1,0000	0,2000
GG-MMT40	1,0000	0,4000

Fonte: Autor.

Fotografia 8 – Amostra nanocompósita GG-MMT10

Fonte: Autor.

3.2. Caracterização das membranas

3.2.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica da corrente alternada, denominada espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, sigla em inglês de *Electrochromic Device*), além de várias aplicações, como em análise de corrosão na superfície de materiais,¹²⁸ também é usada para determinar a condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos.^{46,129} A análise da resposta desse método instrumental permite retirar informações da interface do sistema em estudo, sua estrutura e as reações ocorrendo naquele instante.¹³⁰

Quando esse método é comparado à técnica da corrente contínua, o equipamento e a teoria essencial para compreensão das medidas obtidas são mais complexos. Em compensação, é possível extrair dados a respeito da migração dos

íons e polarização da amostra.²⁵ Nas medidas em corrente contínua (cc) trabalha-se a uma certa corrente (I) e potencial (V), momento que calcula-se a resistência (R), de acordo com a equação 3.²⁵

$$R = \frac{V}{I} \quad (4)$$

No entanto, quando aplica-se uma perturbação elétrica de corrente alternada (ca), são necessários os parâmetros de oposição pelo fluxo, semelhante à resistência em corrente contínua, e da diferença de fase entre a voltagem e a corrente. A combinação desses dois parâmetros resulta na impedância (Z^*) da amostra.²⁵

Para se adquirir os valores de condutividade, inicialmente um equipamento denominado impedancímetro aplica uma corrente elétrica alternada no eletrólito posicionado entre um par de eletrodos. Os valores obtidos são as impedâncias, um vetor quantidade contendo magnitude e fase cujos pontos são representados em um diagrama vetorial. Esses pontos são dispostos em um gráfico de Bode, construído a partir da magnitude de impedância em função da frequência empregada no experimento. Ademais, o dispositivo mede a defasagem de sinal entre a frequência aplicada e a frequência de resposta do material. Logo depois, os valores de magnitude de impedância (Z^*) são empregados como variáveis para nas equações 5 e 6:^{18,25,130}

$$Z' = Z^* \cos \theta \quad (5)$$

$$-Z'' = -Z^* \sin \theta \quad (6)$$

onde, Z' representa a impedância real, Z'' a impedância imaginária, Z^* a magnitude de impedância e θ o ângulo de fase (defasagem) do sinal. As impedâncias reais podem ser plotadas em relação às impedâncias imaginárias em um diagrama de Nyquist. Este último é similar a um plano de números complexos, sendo o argumento análogo ao ângulo de defasagem do sinal enquanto a impedância representa o módulo do número complexo. Por conta dessa relação entre plano de

números complexos com o diagrama de Nyquist a impedância é geralmente chamada de impedância complexa, assim sendo simbolizada por Z^* . A equação 7 mostra a forma aritmética do cálculo de Z^* através do uso das correspondentes real e imaginária de impedância apresentadas acima.²⁵

$$Z^* = Z' + iZ'' \quad (7)$$

No intercepto do semicírculo e/ou da reta com o eixo real da impedância (Z') em um diagrama de Nyquist lê-se a resistência ideal, não capacitiva, proveniente da resistência do eletrólito polimérico somada à resistência de transferência de carga.^{15,18,25,38} As equações 8 e 9 retratam o cálculo da resistência não capacitiva:¹³⁰

$$\hat{Z}_f = R_{ct} + \hat{Z}_w \quad (8)$$

$$\hat{Z}_w = \delta \omega^{-\frac{1}{2}} - j\delta \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (9)$$

onde, $\hat{Z}_f$ é a impedância total faradaica, ou seja, a impedância de transferência de carga/ elétrons através das interfaces eletrodo/eletrólito, $\hat{Z}_w$ é a da impedância de transferência de massa, ω representa a frequência angular ($2\pi f$) e o símbolo δ é denominado coeficiente de Warburg. Este último depende da concentração e do coeficiente de difusão das espécies carregadas.

Desse modo, a resistência ideal é considerada como a resistência do eletrólito. O valor dela é então usado para cálculo de condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos usando a equação 10:^{15,18,25,38}

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (10)$$

onde, l é a espessura da membrana (cm), A é a área da membrana (cm²) e R é a resistência (Ω) obtida pelas medidas de impedância, que podem ser efetuadas a uma determinada temperatura ou em função dela.¹⁸

Geralmente as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em eletrólitos sólidos poliméricos são executadas em função da mudança gradativa de

temperatura da amostra. Observa-se a elevação da condutividade conforme o material em estudo é submetido a um aumento de temperatura. Para ilustrar esse evento, é construído uma curva experimental do log da condutividade (σ) pelo inverso da temperatura ($10^3/T$).^{19,25,131} Dependendo da forma que os resultados são revelados e ajustados, temos um panorama da maneira como os íons se movimentam dentro do sistema.^{15,19}

Um determinado portador de carga – cátion, ânion ou agregado carregado – pode se deslocar por um meio polimérico através de três maneiras: as espécies responsáveis pela condução saltam de um sítio de solvatação a outro em um meio imóvel; ou o transporte é feito com o auxílio dos movimentos das macromoléculas; ou a combinação das duas maneiras previamente citadas (ver seção 1.2). Em cada um desses casos foi descrito um modelo distinto relacionando a variação de condutividade em função da temperatura.²⁹

Para o primeiro caso – portadores de carga movendo-se em um meio imóvel – utiliza-se o modelo de Arrhenius. As equações 11 e 12 são aplicadas nesse modelo:^{15,19,29,49}

$$\sigma(T) = A \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right] \quad (11)$$

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{\Delta E}{k} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (12)$$

onde A é o fator pré-exponencial, ΔE a pseudo-energia de ativação e k uma constante, cujo valor depende da unidade adotada para a energia de ativação (E_a). Caso a energia de ativação é colocada em Joules (J), k corresponde à constante de Boltzmann (k_B), que é aproximadamente $1,381 \times 10^{-23}$ J/K. Contudo, se for utilizada a unidade elétron-Volt (eV), então $k \approx 8,617 \times 10^{-5}$ eV/K. Por outro lado, se E_a for usada em Joules/mol então $k = R \approx 8,314$ J/mol K, ou seja, seu valor é a constante universal dos gases.⁴⁹

No presente trabalho, a energia de ativação foi representada por Joules por mol (J/mol) e por elétrons-Volt (eV). Como pode ser observado na equação 12, o ln da condutividade (σ) é função linear de $1/T$ e a energia de ativação pode ser determinada pelo coeficiente angular ($-\Delta E/k$) da reta gráfica obtida. Nesta pesquisa

utilizamos $\log(\sigma)$ ao invés de $\ln(\sigma)$. A conversão executada foi multiplicar $1 / 2,303$ pelo coeficiente angular.

É importante destacar que, existem momentos em que o modelo de Arrhenius não se ajusta a uma série de resultados em um gráfico, pois ela acaba apresentando um desvio de linearidade. Nessas circunstâncias aplica-se o segundo caso citado acima, considerando o transporte de portador de carga com auxílio das cadeias. Esse sistema obedece o modelo VFT (Vogel-Fulcher-Tammann)^{15,19,29,49} Um terceiro modelo é o de Williams-Landel-Ferry (WLF). Ele baseia-se nas observações empíricas dos tempos de relaxação polimérica e nas variações de entalpia do processo de difusão.²⁹

Para as caracterizações de espectroscopia de impedância eletroquímica, membranas com espessuras entre 0,055 mm e 0,085 mm foram cortadas no formato de pequenos círculos de área de $1,54 \text{ cm}^2$, prensadas entre dois eletrodos de aço inoxidável polido e contidas em um porta-amostra de Teflon® acoplado a bomba de vácuo. Os contatos elétricos foram o fundo metálico da célula em si e o tubo de aço inoxidável fechado na extremidade posicionada sobre o eletrodo superior. Um termopar posto ao lado da amostra, no interior do tubo, permitiu a leitura da temperatura na faixa de 30°C (303 K) a 80°C (353 K) em intervalos de 5°C. A fotografia 9 exhibe o porta-amostra utilizado neste trabalho.

Fotografia 9 – Porta-amostra de Teflon®: (1) tampa de Teflon® com rosca; (2) eletrodo inferior; (3) guia de Teflon® do porta-amostra; (4) eletrodo superior; (5) junta de Teflon®; (6) tubo para conexão à bomba de vácuo; (7) fio de cobre

Montado

Desmontado

Fonte: Autor.

O porta-amostra foi colocado no fundo de uma mufla EDG 1800 5P com controle de temperatura e tempo. A fotografia 10 apresenta esse sistema.

Fotografia 10 – Mufla com porta-amostra durante medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

Mufla aberta

Mufla fechada

Fonte: Autor.

As medidas de impedância foram efetuadas usando um impedancímetro Solartron modelo 1260 (ver fotografia 11), na faixa de frequências de 0,1 Hz a 10 MHz com amplitude de 5 mV e as amostras acondicionadas em baixa pressão.

Fotografia 11 – Impedancímetro Solartron durante medida de impedância

Fonte: Autor.

3.2.2. Análises térmicas

Trata-se de um conjunto de técnicas que têm por objetivo avaliar certa propriedade física de determinada amostra e/ou de seus produtos enquanto o material é submetido a uma programação de mudança de temperatura.¹⁸

Embora esses métodos tenham características em comum, eles se diferenciam pelo tipo de transdutor usado como termopares, balanças, sensores calorimétricos, medidores de deslocamento, detectores de gás, entre outros. Os transdutores têm a função de converter as propriedades físicas sendo medidas em sinais elétricos, que são amplificados e transferidos para uma unidade controladora. Esta última, além de receber os dados, transfere as informações necessárias para colocar o equipamento operando de acordo com parâmetros previamente

estabelecidos. A unidade controladora tem como interface um computador que controla e registra todas as operações e informações.¹⁸

Estas técnicas são aplicadas a uma grande variedade de materiais e estudos. Uma delas, a termogravimetria (TGA), foi adotada neste trabalho.

3.2.2.1. Termogravimetria

De acordo com o que foi descrito na seção 3.2.1, as amostras foram submetidas a medidas de impedância com o aumento de temperatura em etapas. Com o intuito de verificar possíveis eventos de decomposição nos eletrólitos em temperaturas superiores à ambiente, foi necessário aplicar uma análise térmica que registrasse qualquer alteração nos materiais em estudo com o acréscimo de temperatura. A análise selecionada foi a termogravimetria.

A termogravimetria (TGA, sigla em inglês para *Thermogravimetric analysis*) é uma técnica termoanalítica que determina a variação de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou tempo, enquanto é submetida a uma programação controlada de temperatura.¹⁸ Este método analítico foi utilizado para medir a estabilidade térmica por meio da decomposição de amostras da argila Na⁺SYN-1 e dos eletrólitos obtidos de goma gelana pura em comparação àqueles contendo argila Na⁺SYN-1 na faixa da temperatura ambiente até 1000°C (273 K), a uma taxa de aquecimento de 15°C/min em atmosfera de nitrogênio (N₂) num equipamento TGA-Q50 da TA Instruments.

3.2.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Grupos moleculares e ligações químicas específicas podem ser determinados através da absorção na região do infravermelho. Isso é devido ao movimento rotacional e vibracional que eles possivelmente executam. Existem duas vibrações fundamentais, sendo uma delas o estiramento das ligações, quando os átomos permanecem no mesmo eixo de ligação, porém a distância entre os pares atômicos modifica-se; e a deformação angular, quando as posições dos átomos mudam em relação ao eixo original. Quando uma radiação infravermelha de uma mesma frequência de vibração incide na amostra, ela é absorvida, e a amplitude de

movimento entre átomos é intensificada.⁸ Esse fenômeno é aproveitado pelo espectrômetro de infravermelho, o qual grava um pico de absorção em determinado comprimento de onda, e qualquer outro em qual houver a absorção desta radiação. Através desse método, com um gráfico de espectro de transmitância como resultado, é possível determinar qualitativamente as funções orgânicas presentes numa amostra.

Através do método de espectroscopia no infravermelho, foi possível confirmar qualitativamente a presença das funções orgânicas da goma gelana e possíveis interações dela com a argila e/ou sal de lítio. Para tanto, as amostras de membranas nanocompósitas foram submetidas a medidas de ATR (*Attenuated Total Reflectance*) em um espectrômetro Perkim Elmer Frontier na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} .

3.2.4. Espectroscopia de transmitância no UV-vis

Quando uma radiação eletromagnética monocromática, podendo estar na forma de um feixe, atravessa um determinado material, sendo este um sólido, uma solução ou um gás, de uma determinada espessura, ocorre uma atenuação da radiação incidente. Por conta das interações entre os fótons e as partículas absorventes, a potência radiante do feixe decresce de potência de radiação incidente (P_0) a potência de radiação emergente (P) enquanto ele, o feixe, atravessa um caminho óptico. A transmitância da substância é a fração da radiação incidente transmitida pela substância. Esta característica geralmente é expressa na forma de uma porcentagem de transmitância, como mostrado na equação 13.¹³²

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100 \quad (13)$$

As medidas de transmitância foram realizadas nas amostras de nanocompósitos de goma gelana desacetilada (*low acyl*) com reforço de argila Na⁺SYN-1, denominadas e descritas na tabela 3 como GG-MMT1 a GG-MMT40, em um equipamento Jasco V-670 na faixa de comprimentos de onda de 200 nm (UV) a 800 nm (visível).

3.2.5. Espectroscopia de refletância no UV-vis

A porcentagem de refletância é basicamente definida como a razão da taxa de radiação eletromagnética refletida por uma superfície pela taxa de radiação incidente sobre esta mesma superfície, como mostrado na equação 14.¹³³

$$\%R = \frac{F_R}{F_T} \times 100 \quad (14)$$

onde, F_R refere-se à radiação refletida enquanto F_T trata-se da radiação total incidente sobre a superfície do material. Este último pode ser considerado como a soma das radiações eletromagnéticas transmitidas (F_{transm}), absorvidas (F_{absor}) e refletidas (F_R) pela substância em caracterização, como apresentado pela equação 15:

$$F_T = F_{trans} + F_{absor} + F_R \quad (15)$$

As medidas de refletância no UV-vis foram efetuadas nas membranas de nanocompósitos de goma gelana desacetilada (*low acyl*) com reforço de argila Na⁺SYN-1 em um equipamento Jasco V-670 contendo esfera integradora e operando na faixa de comprimentos de onda de 200 nm (UV) a 800 nm (visível).

3.2.6. Difração de raios-X

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) em um equipamento Rigaku Ultima IV do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, a uma tensão de 40 KV, corrente de 40 mA, $\lambda_{(CuK\alpha)} = 1,540 \text{ \AA}$, intervalo de ângulo de $2^\circ - 80^\circ (2\theta)$, passo de 0,0200/s, tempo de $1^\circ/\text{min}$ sobre um porta-amostra de silício (*polished silicone wafer*).

Através da difração de raios-X é possível encontrar a distância entre as lâminas estruturais intercaladas ou esfoliadas da argila Na⁺SYN-1, ou espaçamentos basais, após a confecção dos nanocompósitos. Para isso, é utilizada a lei de Bragg, indicada pela equação (16) a seguir:^{92,93,95,134,135}

$$\lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (16)$$

Na equação 16, λ representa o comprimento de onda da radiação de raios-X aplicado na caracterização, d é o espaçamento basal e θ é o ângulo da medição.

No caso das amostras de goma gelana sem carga de argila, GGLA-G0 e GGLA-G40, foi executado uma seleção e ajuste dos picos experimentais aplicando a função de Gauss através do programa Origin. Desse modo, obteve-se picos de ajuste cumulativo.

3.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento usado para a análise de microestruturas de materiais sólidos. Embora a técnica, em si, para obtenção de imagens seja complexa, estas últimas são de fácil interpretação. Durante a fase de produção ou análise de materiais, geralmente se torna imprescindível a aplicação desse método. Este procedimento é muito importante pois nos permite entender as correlações microestrutura – defeitos – propriedades, além de predizer as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.¹³⁶

O aumento máximo alcançado pelo MEV permanece entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução que está na ordem de 1 a 5 nm (10 - 50 Å) enquanto que no ótico é de 0,5 µm. Por outro lado, quando o comparamos ao MET, a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras.¹³⁶

Essa microscopia pode alcançar aumentos que, dependendo do material, pode atingir até 900 000 vezes. Entretanto, para a análise de materiais normalmente o aumento é da ordem de 10 000 vezes. Esse valor de aumento é determinado pela relação entre o tamanho da imagem no vídeo pelo tamanho da área varrida na amostra. Ao longo da análise, a área ou o volume alvo é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Consequentemente, uma série de radiações são emitidas como resultado da interação desse feixe com a superfície da amostra, e.g., elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, elétrons Auger e

fótons. Estas radiações proporcionam informações sobre a amostra como, por exemplo, topografia da superfície e composição química do material.^{18,136}

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Enquanto o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. No entanto, os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra, assim sendo, eles são os agentes de obtenção das imagens de alta resolução, ao passo que os retroespalhados concedem imagens sobre mudanças de composição.^{18,136}

Essa metodologia pode ser útil em diversas áreas como eletrônica, geologia, e ciência e engenharia dos materiais. O desenvolvimento de novos materiais têm demandado um número de informações bastante detalhado das características microestruturais, muitas vezes sendo possíveis de serem verificadas no MEV.^{18,136}

Nesse instrumento analítico foi montada uma adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X que permite a análise química na amostra. Através da análise dos raios-X característicos emitidos pelo material, resultantes da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível adquirir informações qualitativas e quantitativas da composição na região da amostra recebendo a incidência do feixe de elétrons.¹³⁶

Por meio dessa técnica microscópica foi possível observar a morfologia da superfície da membrana e as possíveis mudanças frente à plastificação, adição de argila MMT SYN-1 e a dissolução do sal de lítio.

Neste trabalho utilizamos um microscópio eletrônico de varredura digital marca LEO-440 com analisador EDX da Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) no Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. As membranas foram dispostas sobre uma fita adesiva dupla face de carbono em um porta-amostra de alumínio e recobertas por uma camada de ouro de espessura 20nm. A corrente aplicada no feixe foi de 10 kV. Os aumentos das micrografias foram de 200, 1000 e 5000 vezes.

3.3. Desvio padrão da amostra

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, assim como das espessuras das amostras de membranas de goma gelana pura e nanocompósitas,

foram executadas em triplicatas. Esse procedimento foi seguido para constatar se as metodologias empregadas de preparação de amostras e caracterização da condutividade eram confiáveis. Para tanto, recorreremos ao cálculo do desvio padrão da amostra.

O desvio padrão da amostra (s) reflete uma medida da precisão associada a uma pequena amostra de dados. Ele é uma estimativa imparcial do desvio padrão da população (σ). Na equação 17 o termo $(x_i - \bar{x})$ representa o desvio (d_i) do valor obtido nas medidas obtidas (x_i) em relação à média dessas mesmas medidas ($\bar{x}$), enquanto $(N-1)$ é o número de graus de liberdade:¹³²

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{N-1}} \quad (17)$$

Os cálculos de desvio padrão da amostra foram efetuados através do programa Excel da Microsoft®.

3.4. Janelas eletrocromicas

3.4.1. Montagem das janelas eletrocromicas

3.4.1.1. ITO

Peças condutoras de vidro/ITO são usadas como substrato para os eletrodos de trabalho e contra eletrodos de janelas eletrocromicas. Antes de serem sujeitas à deposição de PB ou $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$, elas foram cortadas em pedaços de 2 cm de comprimento por 1 cm de largura, depois seus lados foram testados com um multímetro para identificar a face condutora e com um marcador de vidro foi indicado a face não condutora. As lâminas cortadas foram manualmente limpas com acetona (Synth – P.A. ACS) e etanol (Synth – P.A. ACS), sendo posteriormente submetidas à irradiação ultrassônica, em um equipamento Branson Digital Sonifier®, mergulhadas em solução aquosa de detergente Extran® MA 02 (Merck) na proporção volumétrica de 1:1 por aproximadamente 20 minutos. O procedimento ao ultrassom foi repetido trocando-se a solução de detergente por água Millipore Milli-Q®. O processo foi

executado pela terceira vez usando etanol comercial 95% (92,8° INPM). Com isso, as peças limpas foram colocadas em estufa a 50°C para secagem.^{36,120}

3.4.1.2. Eletrodo de trabalho eletrocromico de azul da Prússia

Os eletrodos de trabalho das janelas eletrocromicas foram preparados pelo Dr. Rodrigo César Sabadini a partir da eletrodeposição de azul da Prússia (PB) sobre substratos de vidro/ITO inicialmente colocados em uma solução contendo 5 mL de HCl (0,05 mol L⁻¹), 10 mL de K₃Fe(CN)₆ (0,05 mol L⁻¹) e 10 mL de FeCl₃·6H₂O (0,05 mol L⁻¹), usando um contra eletrodo de platina (Pt) e Ag/AgCl como eletrodo de referência. Nesta etapa, uma corrente catódica de densidade -40 µA/cm² foi aplicada por 300 s, com um equipamento Autolab modelo PGSTAT 101, entre cada ITO e o contra eletrodo de Pt. Por fim, o eletrodo de trabalho de vidro/ITO/PB foi removido da solução, sendo imediatamente limpo com água Millipore Milli-Q® para remoção de solução não depositada.¹¹⁸⁻¹²⁰

3.4.1.3. Contra eletrodo de CeO₂-TiO₂

Filmes finos de CeO₂-TiO₂ foram depositados mergulhando substratos de vidro/ITO em uma solução sol-gel de CeO₂-TiO₂. Este método, denominado *dip-coating*, foi executado por Dr.^a Franciani Cássia Sentanin em atmosfera com umidade controlada, removendo o substrato coberto por uma fina camada do sol-gel da solução a uma taxa de 20 cm min⁻¹. Finalmente, o vidro/ITO/CeO₂-TiO₂ sofreu um processo de recozimento em um forno EDG modelo FV-2 a uma temperatura de 450°C por 15 minutos.^{36,119}

3.4.1.4. Montagem da janela

Após a caracterização dos eletrólitos, foram realizados testes de protótipos de janelas eletrocromicas transmissivas vidro/ITO/PB/eletrólito de goma gelana-Na⁺SYN-1/CeO₂-TiO₂/ITO/vidro montadas com o auxílio da Dr.^a Franciani Cássia Sentanin a partir das membranas que apresentaram os melhores resultados de condutividade iônica, nesse caso as amostras GG-MMT10 e GG-MMT40.

Esse tipo de janela foi construída utilizando um eletrodo de PB e um contra eletrodo de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, ambos separados pelo eletrólito nanocompósito. Fitas de cobre forma coladas nas duas extremidades. Com isso, o dispositivo foi prensado em uma morsa por 24 horas, para garantir um bom contato entre os componentes. Por fim, foram realizadas as análises de caracterização descritas abaixo.

3.4.2. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (CV, sigla em inglês para *Cyclic voltammetry*) geralmente é executada em uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: um de trabalho, um contra eletrodo e um outro de referência. Com a aplicação de um potencial no eletrodo de trabalho, obtêm-se como resposta uma corrente elétrica. O potencial aplicado é repetido ciclicamente entre dois valores determinados previamente. Desse modo, é possível obter parâmetros do potencial de pico catódico e anódico de um processo de óxido-redução e as correntes de pico catódico e anódico.^{18,36} Os protótipos de janelas foram testados em um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT 302N, em potenciais de -3,0 a 2,5 V, com uma velocidade de varredura de 100 mV/s.

3.4.3. Cronocoulometria

A cronocoulometria consiste na aplicação de potenciais em saltos durante um intervalo de tempo no eletrodo de trabalho, obtendo-se como resultado um gráfico de densidade de carga (mC/cm^2) em função do tempo (s).^{18,36}

As janelas foram testadas em um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT 302N em potenciais catódicos e anódicos durante um intervalo de tempo de 30 segundos, sendo 15 segundos para a intercalação (potencial catódico) e 15 segundos para deintercalação (potencial anódico).

3.4.4. Espectroscopia de transmitância no UV-vis

A espectroscopia no UV-vis foi novamente realizada em protótipos de janelas eletrocromicas refletivas com o intuito de comparar a porcentagem de coloração/descoloração obtida de acordo com os potenciais aplicados. Esta

caracterização foi realizada em um equipamento Agilent 8453 na faixa de comprimentos de onda desde 200 nm até 800 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica

4.1.1 Amostras sem argila

Amostras dos eletrólitos de goma gelana contendo plastificante e LiClO_4 anidro sem argila foram caracterizadas por espectroscopia de impedância eletroquímica na faixa de 30°C (303 K) a 80°C (353 K) em intervalos de 5°C.

Os gráficos 1 e 2 mostram, como exemplo, os diagramas de Nyquist de impedância real Z' (Ohms) relacionada com a impedância imaginária Z'' (Ohms) obtidos com as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica da amostra de goma gelana *low acyl* com glicerol e LiClO_4 (GGLA-G40). Cada diagrama foi plotado em função de cada temperatura aplicada ao eletrólito, nesse caso, de 30°C a 80°C a intervalos de 5°C. O gráfico 1 exibe os diagramas em todas as frequências aplicadas, de 10 MHz a 0,1 Hz, enquanto o gráfico 2 apresenta as coordenadas nas frequências mais elevadas com o intuito de evidenciar os interceptos dos semicírculos com o eixo da impedância real.

Como pode ser observado no gráfico 2, o aumento da temperatura acarreta uma diminuição do tamanho dos semicírculos, decrescendo a resistência do eletrólito e ocasionando o aumento da condutividade. Ao invés de um semicírculo com o centro no eixo Z' , nota-se a aparição de um semicírculo possuindo um centro abaixo desse eixo, ou seja, de formato achatado. Além disso, os pontos considerados como a resistência correlacionada à transferência de carga fica acima do eixo da impedância real, como indicado pelas setas nos diagramas das medidas efetuadas a 30°C – pontos em preto – e 35°C – pontos em vermelho. Todos os diagramas contendo um semicírculo a altas frequências apresentam um ponto fora do eixo por volta de 1 MHz, exceto pela amostra GGLA-G40 caracterizada a 30°C, cuja disparidade ocorre a 158489 Hz. Talvez essa desconformidade pode ser associada à formação de dois semicírculos, onde o segundo é seguido por uma reta.

Gráfico 1 – Diagramas de Nyquist da amostra GGLA-G40 para cada temperatura aplicada

Fonte: Autor.

Wang *et al*¹³⁷ descreveu um resultado análogo em sua pesquisa com baterias de Li^+ . Os autores interpretaram que o primeiro semicírculo posicionado à esquerda refere-se à resistência do eletrólito (*bulk*) e à impedância da superfície do filme, o segundo semicírculo foi relacionado ao transporte iônico e a reta ao processo difusional do íon. De acordo com Bruce e Krok¹³⁸, em artigo sobre um estudo da interface entre eletrodos de V_6O_{13} e eletrólitos de $\text{POE} - \text{LiCF}_3\text{SO}_3$, o semicírculo formado a altas frequências, ou seja, o primeiro à esquerda do diagrama de Nyquist, pode ser associado à camada de condução iônica do Li^+ na superfície do eletrodo. Em contrapartida, o semicírculo originado a baixas frequências pode ser ligado à transferência de carga. Um detalhe importante a ser notado é a ausência dos semicírculos nos diagramas de Nyquist a partir da temperatura de 55°C, indicando que houve um comportamento puramente difusional.¹⁵

Gráfico 2 – Diagramas de Nyquist de frequências mais altas da amostra GGLA-G40 para cada temperatura aplicada

Fonte: Autor.

A partir desses resultados, foram obtidos os valores de resistência real dos eletrólitos, que foram usados para o cálculo de condutividade iônica (equação 10). Assim, foram construídos os gráficos de log da condutividade (S/cm) em função do inverso da temperatura (K^{-1}) que estão nos gráficos 3 a 6.

No gráfico 3 é observado que todas as amostras compostas por goma gelana *high acyl* e etileno glicol, independentemente da adição de sal $LiClO_4$, apresentaram resultados com desvio de linearidade, quando analisados todos os pontos colhidos. Entretanto, foi possível efetuar o ajuste pelo modelo de Arrhenius com duas retas, significando que o mecanismo de transporte de cargas é dominado pelo salto dos íons entre os sítios de coordenação, comportamento similar ao observado em eletrólitos com matrizes de amido rico em amilopectina.⁴⁷ Neste caso, o modelo de Arrhenius aponta que os portadores de carga atravessam as barreiras de potencial de um sítio de complexação até outro no sentido do campo elétrico aplicado pelos eletrodos quando estimulados termicamente, o que gera a corrente elétrica

constatada em eletrólitos poliméricos.⁴⁸ No entanto, como mostrado em estudos anteriores^{129,139}, provavelmente o transporte iônico é auxiliado pela movimentação das cadeias do polímero. Isto foi observado por Machado⁴⁴ em seu trabalho com eletrólitos de hidroxipropilcelulose (HPC) oxidada, entrecruzada com diamina e dopada com LiClO₄, e por Regiani²⁹ em sua pesquisa envolvendo membranas de hidroxietilcelulose (HEC) derivatizada com fenilisocianato, contendo sal de lítio como portador de carga. Andrade *et al*⁵⁴ estudaram SPEs a base de pectina e observaram a presença dos dois mecanismos dependendo da quantidade de glicerol adicionado. As amostras com 37-54% de glicerol apresentaram a predominância de mecanismo Arrhenius e, aquelas com mais glicerol, o mecanismo veicular ou VFT (Vogel-Fulcher-Tammann) foi constatado, sugerindo que provavelmente os dois mecanismos contribuem para a condução iônica.

Quando surgem desvios de linearidade nos gráficos de log da condutividade em função do inverso da temperatura, iguais aos obtidos no gráfico 3, geralmente é feito um ajuste no gráfico através do modelo VFT (Vogel-Fulcher-Tammann) ou WLF (Williams-Landel-Ferry),^{18,29,49,131} contudo no presente caso observa-se que os dados experimentais foram bem ajustados com duas retas, como no trabalho sobre amido plastificado com glicerol e contendo perclorato de lítio⁴⁷ e em outros trabalhos^{18,29,49,113,131}

A difração de raios-X (ver seção 4.6 à frente) revelou que as membranas de goma gelana são constituídas de estruturas semicristalinas. Dessa forma, é provável que a adição de plastificante não tenha provocado a ampliação de regiões de volume livre das amostras, o que ocasionaria uma maior movimentação das cadeias moleculares, formação de estrutura semicristalina ou amorfa e melhor deslocamento dos íons pelo material, resultando em valores de condutividade superiores aos obtidos, como foi observado em outros trabalhos.^{25,46,131} Considerando que não foram produzidas membranas com quantidades distintas de plastificante e fixas de sal, não é possível afirmar se a condutividade iônica atingiria valores superiores com uma concentração maior de plastificante. Contudo, em estudos anteriores sobre SPEs a base de polissacarídeos foi mostrado que o aumento de plastificante promove o aumento dos valores de condutividade^{46,54,140} e uma maior concentração de sal promove um acréscimo de condutividade até um máximo após o qual ela diminui.¹⁴¹

Gráfico 3 – Log da condutividade iônica em função do inverso da temperatura das membranas de goma gelana *high acyl* (GGHA) plastificadas com etileno glicol e quantidades diferentes de LiClO_4 . O erro padrão do ajuste foi de $\pm \log 0,37$

Fonte: Autor.

A amostra GGHA-EG0 (Gráf. 3) apresentou uma condutividade considerada baixa, de $1,23 \times 10^{-6}$ S/cm a 30°C , que aumentou até $1,04 \times 10^{-5}$ S/cm a 80°C , o que pode ser resultado de temperatura que promoveu a melhor movimentação dos prótons remanescentes de água absorvida, já que não foi adicionado o sal de Li^+ à esta amostra. Por outro lado, a amostra GGHA-EG40 apresentou a melhor condutividade, de $2,02 \times 10^{-5}$ S/cm a 30°C , que aumentou até $2,62 \times 10^{-4}$ S/cm a 80°C . Nesse caso, pode-se concluir que a adição de 0,40 g de LiClO_4 , a quantidade máxima utilizada nesse trabalho, melhorou a condutividade iônica do sistema, o que usualmente ocorre com eletrólitos sólidos poliméricos produzidos a partir de polissacarídeos com plastificantes e aditivos salinos.^{46,77}

Como observação, esse crescimento na condutividade iônica em função da temperatura é resultante da maior flexibilidade por parte da cadeia polimérica com estímulo térmico, o que ocasiona uma maior movimentação da macromolécula e um transporte iônico superior pelo eletrólito.⁹⁷

Marcondes *et al*⁴⁶ mediram a condutividade iônica à temperatura ambiente de membranas confeccionadas a partir de amido rico em amilopectina com 30% em massa de glicerol como plastificante em relação à massa da matriz polimérica. Adicionou-se quantidades variadas de LiClO_4 , de 40 a 5 [O]/[Li] (razão molar entre os átomos de oxigênio do polissacarídeo e Li^+ do sal). Observou-se um aumento da condutividade desde 40 [O]/[Li] até 6,5 [O]/[Li], momento a partir do qual membranas com maiores concentrações de sal exibiram valores decrescentes de condutividade. De acordo com os autores, essa diminuição foi provocada pela formação de complexos iônicos por conta do excesso de Li^+ , consequentemente ocasionando uma redução na mobilidade das macromoléculas e aumento na viscosidade. Noor *et al*⁷⁷ relataram um comportamento parecido quando mediram a condutividade iônica de amostras de goma gelana com quantidades crescentes de LiCF_3SO_4 . Esse evento não foi notado nas amostras do presente trabalho, todavia deve ser colocado que talvez o mesmo fenômeno ocorra a partir de uma determinada concentração de sal superior ou igual à aplicada as membranas.

No entanto, Sabadini⁴⁵, em sua pesquisa com eletrólitos poliméricos de amido de mandioca catiônico contendo 30% em massa do mesmo plastificante, etileno glicol, em relação à massa do polímero e concentrações distintas de LiClO_4 , a quantidade de sal não influenciou a condutividade em condições semelhantes de medida. As amostras mencionadas apresentaram condutividade na faixa de 10^{-5} S/cm a 10^{-4} S/cm da temperatura ambiente a 80°C , resultado próximo obtido pela membrana de goma gelana *high acyl* com etileno glicol e LiClO_4 . Entretanto, quando a autora utilizou glicerol ao invés de etileno glicol na mesma proporção de massa, 30%, ela observou uma oscilação na condutividade iônica com o aumento da concentração de sal. Ocorreu um aumento de condutividade entre 30 [O]/[Li] e 20 [O]/[Li], depois um decréscimo entre este último e 10 [O]/[Li] e, por fim, um aumento até 8 [O]/[Li].

Danczuk⁴⁸ explicou em seu trabalho com SPEs de quitosana que portadores de carga podem manifestar três tipos de deslocamento pelas cadeias de eletrólitos poliméricos semicristalinos: condução intramolecular – ao longo de uma mesma

molécula, condução intermolecular – saltos de uma molécula a outra, ou interfacial – entre regiões não-cristalinas e cristalinas. Visto que a técnica de difração de raios-X (DRX) (ver seção 4.6) revelou que as membranas de goma gelana teriam estrutura semicristalina, isso indicaria que a movimentação iônica provavelmente fosse tanto intramolecular, como intermolecular e interfacial, uma vez que o material resultante apresentou regiões cristalinas contendo contorno de grão.

Outro detalhe que precisa ser notado no gráfico 3, assim como nos gráficos 4, 5, 6 e 11 posteriores, de condutividade iônica em função do inverso da temperatura, é a alteração de coeficiente angular por volta dos 60°C em todas as amostras, originando as duas retas do ajuste pelo modelo de Arrhenius. Croce *et al*¹⁴² observaram essa mesma variação nos gráficos em seu trabalho com nanocompósitos de POE. De acordo com os autores, isso ocorreu por conta da transição do material de um estado cristalino a um estado amorfo. Embora as membranas de goma gelana pura e nanocompósita foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC, sigla em inglês para *Differential scanning analysis*) de -60°C a 80°C, nenhum eletrólito exibiu alguma transição, e.g., a temperatura de transição vítrea (T_g). Esta última pode estar abaixo de -60°C. Considerando que ambos os polímeros – POE e goma gelana – apresentem estruturas com regiões cristalinas, essa variação em ambos os materiais podem ter razões análogas.

As tabelas 4 e 5 exibem a condutividade iônica que as membranas de goma gelana *high acyl* contendo plastificante etileno glicol manifestaram nas temperaturas 30°C e 80°C, respectivamente. O desvio padrão das medidas foi de aproximadamente $\pm 3,06 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Também é mostrada a energia de ativação (E_a) de cada amostra tanto em kJ/mol tanto em eV. Por terem sido aplicadas duas retas de ajuste pelo modelo de Arrhenius em cada amostra, na tabela 4 são apresentados as energias de ativação dos eletrólitos de acordo com o ajuste pelo modelo de Arrhenius a baixas temperaturas (30°C a $\approx 50^\circ\text{C}$) e a tabela 5 contém os valores de E_a para as temperaturas mais altas ($\approx 50^\circ\text{C}$ a 80°C).

De acordo com as tabelas 4 e 5, a energia de ativação sofre um acréscimo com o aumento da condutividade, comportamento notável se os resultados das amostras GGHA-EG0 e GGHA-EG40 forem comparados. Isso torna patente a existência de uma elevação das barreiras energéticas para o transporte iônico com o aumento da concentração de LiClO_4 . Isto, no entanto, contraria diversos trabalhos,

como o de Raphael *et al*,⁵¹ cujos eletrólitos demonstraram uma diminuição da energia de ativação de 49,11 kJ/mol a 33,51 kJ/mol com o aumento da condutividade iônica.

Tabela 4 – Condutividade iônica e energia de ativação a baixas temperaturas das membranas de goma gelana *high acyl* contendo o plastificante etileno glicol

Amostra	σ (S/cm) a 30°C	Desvio Padrão (S/cm)	Faixa de temperatura (°C)	E _a (kJ/mol)	E _a (eV)
GGHA-EG0	$1,23 \times 10^{-6}$	$\pm 0,70 \times 10^{-6}$	30°C – 60°C	43,88	0,45
GGHA-EG1	$2,57 \times 10^{-6}$	$\pm 2,14 \times 10^{-6}$	30°C – 55°C	46,76	0,48
GGHA-EG2	$3,45 \times 10^{-6}$	$\pm 2,85 \times 10^{-6}$	30°C – 50°C	47,41	0,49
GGHA-EG5	$8,57 \times 10^{-6}$	$\pm 7,99 \times 10^{-6}$	30°C – 65°C	51,34	0,53
GGHA-EG10	$1,70 \times 10^{-5}$	$\pm 1,78 \times 10^{-5}$	30°C – 50°C	59,57	0,62
GGHA-EG20	$1,88 \times 10^{-5}$	$\pm 1,11 \times 10^{-5}$	30°C – 50°C	55,75	0,58
GGHA-EG40	$2,02 \times 10^{-5}$	$\pm 1,25 \times 10^{-5}$	30°C – 45°C	61,58	0,64

Fonte: Autor.

Tabela 5 – Condutividade iônica e energia de ativação a altas temperaturas das membranas de goma gelana *high acyl* contendo o plastificante etileno glicol

Amostra	σ (S/cm) a 80°C	Desvio Padrão (S/cm)	Faixa de temperatura (°C)	E _a (kJ/mol)	E _a (eV)
GGHA-EG0	$1,04 \times 10^{-5}$	$\pm 0,28 \times 10^{-5}$	60°C – 80°C	29,38	0,30
GGHA-EG1	$2,40 \times 10^{-5}$	$\pm 1,57 \times 10^{-5}$	55°C – 80°C	32,20	0,33
GGHA-EG2	$3,10 \times 10^{-5}$	$\pm 0,63 \times 10^{-5}$	50°C – 80°C	32,94	0,34
GGHA-EG5	$1,06 \times 10^{-4}$	$\pm 0,48 \times 10^{-4}$	65°C – 80°C	20,48	0,21
GGHA-EG10	$1,79 \times 10^{-4}$	$\pm 1,38 \times 10^{-4}$	50°C – 80°C	27,30	0,28
GGHA-EG20	$2,14 \times 10^{-4}$	$\pm 0,36 \times 10^{-4}$	50°C – 80°C	33,15	0,34
GGHA-EG40	$2,62 \times 10^{-4}$	$\pm 0,35 \times 10^{-4}$	45°C – 80°C	36,89	0,38

Fonte: Autor.

O aumento da energia de ativação com o crescimento da condutividade pode ter ocorrido pela formação de pares ou agregados iônicos, o que reduziria a quantidade de portadores de carga. Como consequência poderíamos ter visto um decréscimo da condutividade, considerando o exposto na equação 1 na seção 1.2, entretanto existe a possibilidade dessa característica ter sido amplamente influenciada pela mobilidade iônica do material, o que contrabalançaria os resultados observados de condutividade.²⁰ Aliás, podemos notar que ocorre uma diminuição da energia de ativação entre 45°C e 60°C, faixa de temperatura que se sucedeu o desaparecimento dos semicírculos nos diagramas de Nyquist. Isso quer dizer que nessas temperaturas os cátions alteram sua movimentação da transferência de carga para difusão, o que estaria associado de alguma forma à modificação da estrutura da matriz polimérica, talvez à fusão de regiões cristalinas ou mesmo reorganização das cadeias.¹⁴² Pode ser observado no gráfico 4 que as membranas preparadas com goma gelana *high acyl*, glicerol e quantidades variadas de LiClO₄, de 0 g a 0,40 g, apresentaram gráficos com desvio de linearidade, de modo similar aos dados do gráfico 3. Pelas mesmas razões citadas na discussão do gráfico 3 acima, foram aplicadas duas retas com ajuste pelo modelo Arrhenius ao invés de uma curva pelos modelos VFT ou WLF.

A membrana GGHA-G0, sem adição de LiClO₄, se mostrou com a pior condutividade a altas temperaturas, de $5,39 \times 10^{-7}$ S/cm a 30°C até $4,64 \times 10^{-5}$ S/cm a 80°C. Em contrapartida, a amostra GGHA-G40, com adição de 0,40 g de LiClO₄, exibiu a melhor condutividade, de $3,41 \times 10^{-6}$ S/cm a 30°C até $2,18 \times 10^{-4}$ S/cm a 80°C, provando novamente que o aditivo catiônico aumenta a condução iônica de um eletrólito sólido polimérico. Esse comportamento foi análogo em eletrólitos poliméricos feitos por Machado *et al* a partir de hidroxietilcelulose (HEC) plastificada com glicerol e contendo concentrações diferentes de LiClO₄.⁴³ As membranas exibiram condutividade de 10^{-5} S/cm a 10^{-8} S/cm a temperatura ambiente. Os eletrólitos de goma gelana *high acyl* com glicerol e LiClO₄ exibiram condutividade iônica dentro dessa mesma faixa de valores.

As tabelas 6 e 7 apresentam a condutividade iônica das membranas de goma gelana *high acyl* contendo glicerol nas temperaturas 30°C e 80°C. O desvio padrão das medidas foi de aproximadamente $\pm 1,96 \times 10^{-5}$ S/cm. Ademais é exibida a energia de ativação das amostras tanto em kJ/mol assim como em eV. Pela aplicação de duas retas de ajuste pelo modelo de Arrhenius em cada eletrólito, na tabela 6 são

apresentados as energias de ativação dos eletrólitos de acordo com o ajuste pelo modelo de Arrhenius a baixas temperaturas e a tabela 7 contém os valores de E_a para as temperaturas mais altas.

Gráfico 4 – Log da condutividade iônica em função do inverso da temperatura das membranas de goma gelana *high acyl* (GGHA) plastificadas com glicerol e quantidades diferentes de LiClO_4 . O erro padrão do ajuste foi de $\pm \log 0,88$

Fonte: Autor.

Como pode ser observado na tabela 6, a energia de ativação das amostras são muito elevadas, de 110,19 kJ/mol (GGHA-G5) a 157,34 kJ/mol (GGHA-G20). Entretanto, esses valores são reduzidos além da metade na tabela 7. Ao associarmos os valores de condutividade com as energias de ativação tanto nas temperaturas mais altas (tabela 7) quanto nas mais baixas (tabela 6), percebemos que acontece uma diminuição da E_a com o acréscimo da condutividade iônica, fato semelhante descrito em outros trabalhos do mesmo gênero.^{42,51} Esses valores de E_a a baixas

temperaturas são mais elevadas que aos obtidos por Pawlicka *et al*¹³⁹ em pesquisa com membranas de quitosana contendo prótons como portadores de carga. No trabalho é citado que nesses casos pode existir uma forte interação entre o polímero e as espécies catiônicas dificultando a movimentação dos íons.

Tabela 6 – Condutividade iônica e energia de ativação a baixas temperaturas das membranas de goma gelana *high acyl* contendo o plastificante glicerol

Amostra	σ (S/cm) a 30°C	Desvio Padrão (S/cm)	Faixa de temperatura (°C)	E _a (kJ/mol)	E _a (eV)
GGHA-G0	$5,39 \times 10^{-7}$	$\pm 3,91 \times 10^{-7}$	30°C – 50°C	114,30	1,18
GGHA-G1	$1,43 \times 10^{-6}$	$\pm 0,94 \times 10^{-6}$	30°C – 50°C	111,40	1,15
GGHA-G2	$1,44 \times 10^{-6}$	$\pm 0,98 \times 10^{-6}$	30°C – 45°C	114,07	1,18
GGHA-G5	$1,19 \times 10^{-6}$	$\pm 0,46 \times 10^{-6}$	30°C – 45°C	110,19	1,14
GGHA-G10	$5,34 \times 10^{-7}$	$\pm 3,20 \times 10^{-7}$	30°C – 50°C	115,31	1,20
GGHA-G20	$2,89 \times 10^{-7}$	$\pm 2,15 \times 10^{-7}$	30°C – 50°C	157,34	1,63
GGHA-G40	$3,41 \times 10^{-6}$	$\pm 1,24 \times 10^{-6}$	30°C – 60°C	92,82	0,96

Fonte: Autor.

Tabela 7 – Condutividade iônica e energia de ativação a altas temperaturas das membranas de goma gelana *high acyl* contendo o plastificante glicerol

Amostra	σ (S/cm) a 80°C	Desvio Padrão (S/cm)	Faixa de temperatura (°C)	E _a (kJ/mol)	E _a (eV)
GGHA-G0	$4,64 \times 10^{-5}$	$\pm 2,02 \times 10^{-5}$	50°C – 80°C	51,49	0,53
GGHA-G1	$7,94 \times 10^{-5}$	$\pm 4,46 \times 10^{-5}$	50°C – 80°C	40,41	0,42
GGHA-G2	$8,06 \times 10^{-5}$	$\pm 3,28 \times 10^{-5}$	45°C – 80°C	51,68	0,54
GGHA-G5	$6,82 \times 10^{-5}$	$\pm 6,38 \times 10^{-5}$	45°C – 80°C	52,57	0,54
GGHA-G10	$4,71 \times 10^{-5}$	$\pm 1,87 \times 10^{-5}$	50°C – 80°C	54,67	0,57
GGHA-G20	$8,26 \times 10^{-5}$	$\pm 2,13 \times 10^{-5}$	50°C – 80°C	59,84	0,62
GGHA-G40	$2,18 \times 10^{-4}$	$\pm 1,08 \times 10^{-4}$	60°C – 80°C	42,39	0,44

Fonte: Autor.

O gráfico 5 exibe que ocorreu um aumento não linear de condutividade com o aumento de temperatura das amostras de goma gelana *low acyl*, EG e quantidades variadas de sal LiClO_4 . Novamente, pelas mesmas razões mencionadas na discussão do gráfico 3, foram aplicadas duas retas com ajuste pelo modelo Arrhenius ao invés de uma curva pelos modelos VFT ou WLF.

Gráfico 5 – Log da condutividade iônica em função do inverso da temperatura das membranas de goma gelana *low acyl* (GGLA) plastificadas com etileno glicol e quantidades diferentes de LiClO_4 . O erro padrão do ajuste foi de $\pm \log 0,60$

Fonte: Autor.

A membrana GGLA-EG0 se mostrou, no geral, como o pior condutor iônico, com valores de condutividade variando de $1,38 \times 10^{-6}$ S/cm a 30°C até $4,74 \times 10^{-6}$ S/cm a 80°C . Todavia, a amostra GGLA-EG40, com 0,40 g de LiClO_4 , se mostrou com a mais alta condutividade em todo o intervalo de temperatura, variando de $5,44 \times 10^{-6}$ S/cm a 30°C até $8,98 \times 10^{-5}$ S/cm a 80°C , indicando mais uma vez a influência da

adição do sal de lítio nessa propriedade. Esses resultados podem ser equiparados com os alcançados por Sabadini em seu trabalho com amido de mandioca usando etileno glicol como plastificante.⁴⁵

As tabelas 8 e 9 mostram a condutividade iônica nas temperaturas 30°C e 80°C das membranas de goma gelana *low acyl* contendo etileno glicol. O desvio padrão das medidas foi de aproximadamente $\pm 1,73 \times 10^{-5}$ S/cm. As duas últimas colunas das tabelas apresentam a energia de ativação das amostras em kJ/mol e eV. Como foram utilizadas duas retas de ajuste pelo modelo de Arrhenius em cada série, na tabela 8 temos as energias de ativação dos eletrólitos de acordo com o ajuste pelo modelo de Arrhenius a baixas temperaturas e a tabela 9 contém os valores de E_a para as temperaturas mais elevadas.

Como pode ser observado, a energia de ativação das amostras são comparáveis às amostras de goma gelana *high acyl* contendo etileno glicol, variando de 22,63 kJ/mol (GGLA-EG0) até 87,03 kJ/mol (GGLA-EG5), na tabela 8, e de 16,72 kJ/mol (GGLA-EG40) até 35,55 kJ/mol, na tabela 9. Também pode ser notado que a energia de ativação aumenta junto com a condutividade, similar aos eletrólitos com o prefixo GGHA-EG. Esses valores são semelhantes aos obtidos por Pawlicka *et al*¹⁴³ (30 kJ/mol a 60 kJ/mol) com eletrólitos poliméricos de amido.

Tabela 8 – Condutividade iônica e energia de ativação a baixas temperaturas das membranas de goma gelana *low acyl* contendo o plastificante etileno glicol

Amostra	σ (S/cm) a 30°C	Desvio Padrão (S/cm)	Faixa de temperatura (°C)	E_a (kJ/mol)	E_a (eV)
GGLA-EG0	$1,38 \times 10^{-6}$	$\pm 0,78 \times 10^{-6}$	30°C – 80°C	22,63	0,23
GGLA-EG1	$8,48 \times 10^{-7}$	$\pm 6,88 \times 10^{-7}$	30°C – 60°C	50,14	0,52
GGLA-EG2	$1,04 \times 10^{-6}$	$\pm 0,74 \times 10^{-6}$	30°C – 55°C	50,85	0,53
GGLA-EG5	$2,60 \times 10^{-6}$	$\pm 1,40 \times 10^{-6}$	30°C – 45°C	87,03	0,90
GGLA-EG10	$4,99 \times 10^{-6}$	$\pm 2,69 \times 10^{-6}$	30°C – 45°C	58,94	0,61
GGLA-EG20	$2,59 \times 10^{-6}$	$\pm 1,92 \times 10^{-6}$	30°C – 65°C	78,23	0,81
GGLA-EG40	$5,44 \times 10^{-6}$	$\pm 2,97 \times 10^{-6}$	30°C – 60°C	68,06	0,70

Fonte: Autor.

Tabela 9 – Condutividade iônica e energia de ativação a altas temperaturas das membranas de goma gelana *low acyl* contendo o plastificante etileno glicol

Amostra	σ (S/cm) a 80°C	Desvio Padrão (S/cm)	Faixa de temperatura (°C)	E _a (kJ/mol)	E _a (eV)
GGLA-EG0	$4,74 \times 10^{-6}$	$\pm 5,18 \times 10^{-6}$	30°C – 80°C	22,63	0,23
GGLA-EG1	$8,58 \times 10^{-6}$	$\pm 5,23 \times 10^{-6}$	60°C – 80°C	31,01	0,32
GGLA-EG2	$1,18 \times 10^{-5}$	$\pm 0,67 \times 10^{-5}$	55°C – 80°C	35,55	0,37
GGLA-EG5	$5,08 \times 10^{-5}$	$\pm 1,22 \times 10^{-5}$	45°C – 80°C	34,78	0,36
GGLA-EG10	$8,41 \times 10^{-5}$	$\pm 7,98 \times 10^{-5}$	45°C – 80°C	19,14	0,20
GGLA-EG20	$3,17 \times 10^{-5}$	$\pm 1,55 \times 10^{-5}$	65°C – 80°C	31,43	0,32
GGLA-EG40	$8,98 \times 10^{-5}$	$\pm 5,46 \times 10^{-5}$	60°C – 80°C	16,72	0,17

Fonte: Autor.

No gráfico 6, as membranas de goma gelama *low acyl*, glicerol e quantidades variadas de LiClO₄ apresentaram desvio de linearidade, justificando o ajuste com duas retas pelo modelo Arrhenius.

A amostra com a pior condutividade a baixas temperaturas (<55°C) foi a GGLA-G5, com glicerol e 0,05 g de LiClO₄. Ela exibiu valores de $1,61 \times 10^{-7}$ S/cm a 30 °C até $6,66 \times 10^{-5}$ S/cm a 80°C. Entretanto, a amostra GGLA-G40 com glicerol e 0,40 g de LiClO₄ em sua composição apresentou a melhor condutividade entre todos os materiais caracterizados, de $2,14 \times 10^{-6}$ S/cm a 30°C até $3,10 \times 10^{-4}$ S/cm a 80°C.

Como comentado anteriormente, a difração de raios-X cujos os resultados serão apresentados na, seção 4.6, revelou que as membranas de goma gelana tendem a formar estruturas cristalinas. Isso mostrou que a adição de etileno glicol ou glicerol aos eletrólitos não auxiliou para a formação de uma estrutura amorfa ou semicristalina alcançada em trabalhos anteriores.^{25,46,131} Outra evidência que comprova esse efeito do plastificante à membrana de goma gelana são os resultados obtidos por Noor *et al*⁷⁷ em sua pesquisa com o mesmo polissacarídeo e LiCF₃SO₄ como doador de cátions. Apesar de não estar clara qual a origem e o tipo (se foi goma gelana *high acyl* ou *low acyl*) de matriz que o autor usou em seu experimento e o sal utilizado ter um ânion diferente em sua composição (CF₃SO₄⁻), os eletrólitos dele alcançaram valores de condutividade superiores quando

comparados aos do presente trabalho à temperatura ambiente mesmo sem adição de plastificante. A amostra de goma gelana com 40% de massa de sal em relação à massa total do eletrólito apresentou $5,4 \times 10^{-4}$ S/cm de condutividade à temperatura ambiente, a mais alta atingida de acordo com o artigo publicado. Como pode ser observado, este valor é superior quando confrontado com a condutividade da amostra GGLA-G40, cujo resultado é apresentado no anteriormente.

Gráfico 6 – Log da condutividade iônica em função do inverso da temperatura das membranas de goma gelana *low acyl* (GGLA) plastificadas com glicerol e quantidades diferentes de LiClO_4 . O erro padrão do ajuste foi de $\pm \log 1,42$

Fonte: Autor.

Neto *et al*⁸² alcançaram condutividade iônica de $5,21 \times 10^{-6}$ S/cm à temperatura ambiente quando adicionaram 0,5 g de glicerol e 0,10 g do líquido iônico N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxietil)amônio bis(trifluorometilsulfonil)imida na

composição de um eletrólito com 0,5 g de goma gelana. A condutividade dessa membrana se mostrou superior ao do presente trabalho ($2,14 \times 10^{-6}$ S/cm a 30°C), contudo inferior ao obtido por Noor *et al*,⁷⁷ mostrando a influência do tipo de íon e da adição de plastificante no transporte iônico.

Por ter exibido, até então, os melhores valores de condutividade iônica, o eletrólito sólido polimérico denominado como GGLA-G40 foi selecionado para a adição de argila Na⁺SYN-1 e como base para os nanocompósitos na próxima etapa do presente trabalho.

As tabelas 10 e 11 apresentam, respectivamente, a condutividade iônica nas temperaturas de 30°C e 80°C das membranas de goma gelana *low acyl* contendo glicerol. O desvio padrão das medidas foi de aproximadamente $\pm 2,37 \times 10^{-5}$ S/cm. As duas últimas colunas à direita de ambas as tabelas mostram a energia de ativação das amostras. Por conta do ajuste em duas retas pelo modelo de Arrhenius em cada amostra mensurada, na tabela 10 temos as energias de ativação dos eletrólitos a baixas temperaturas, enquanto a tabela 11 contém os valores de E_a para temperaturas mais elevadas.

Tabela 10 – Condutividade iônica e energia de ativação a baixas temperaturas das membranas de goma gelana *low acyl* contendo o plastificante glicerol

Amostra	σ (S/cm) a 30°C	Desvio Padrão (S/cm)	Faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	E_a (kJ/mol)	E_a (eV)
GGLA-G0	$3,64 \times 10^{-7}$	$\pm 2,22 \times 10^{-7}$	$30^{\circ}\text{C} - 55^{\circ}\text{C}$	107,89	1,12
GGLA-G1	$6,39 \times 10^{-7}$	$\pm 4,47 \times 10^{-7}$	$30^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}$	110,91	1,15
GGLA-G2	$3,48 \times 10^{-7}$	$\pm 2,45 \times 10^{-7}$	$30^{\circ}\text{C} - 55^{\circ}\text{C}$	115,19	1,19
GGLA-G5	$1,61 \times 10^{-7}$	$\pm 0,99 \times 10^{-7}$	$30^{\circ}\text{C} - 55^{\circ}\text{C}$	142,88	1,48
GGLA-G10	$5,50 \times 10^{-7}$	$\pm 3,82 \times 10^{-7}$	$30^{\circ}\text{C} - 55^{\circ}\text{C}$	102,40	1,06
GGLA-G20	$4,76 \times 10^{-7}$	$\pm 4,60 \times 10^{-7}$	$30^{\circ}\text{C} - 45^{\circ}\text{C}$	191,85	1,99
GGLA-G40	$2,14 \times 10^{-6}$	$\pm 1,54 \times 10^{-6}$	$30^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}$	127,40	1,32

Fonte: Autor.

Tabela 11 – Condutividade iônica e energia de ativação a altas temperaturas das membranas de goma gelana *low acyl* contendo o plastificante glicerol

Amostra	σ (S/cm) a 80°C	Desvio Padrão (S/cm)	Faixa de temperatura (°C)	E _a (kJ/mol)	E _a (eV)
GGLA-G0	$4,32 \times 10^{-5}$	$\pm 2,64 \times 10^{-5}$	55°C – 80°C	50,81	0,53
GGLA-G1	$5,17 \times 10^{-5}$	$\pm 3,66 \times 10^{-5}$	50°C – 80°C	54,43	0,56
GGLA-G2	$5,20 \times 10^{-5}$	$\pm 3,94 \times 10^{-5}$	55°C – 80°C	58,46	0,60
GGLA-G5	$6,66 \times 10^{-5}$	$\pm 1,06 \times 10^{-5}$	55°C – 80°C	68,12	0,71
GGLA-G10	$5,87 \times 10^{-5}$	$\pm 0,98 \times 10^{-5}$	55°C – 80°C	60,12	0,62
GGLA-G20	$1,40 \times 10^{-4}$	$\pm 1,13 \times 10^{-4}$	45°C – 80°C	53,64	0,56
GGLA-G40	$3,10 \times 10^{-4}$	$\pm 0,65 \times 10^{-4}$	50°C – 80°C	58,35	0,60

Fonte: Autor.

Pode ser notado que a energia de ativação dos eletrólitos estão na mesma faixa de valores das amostras de goma gelana *high acyl* contendo glicerol, de 102,40 kJ/mol (GGLA-G10) até 191,85 kJ/mol (GGLA-G20) no caso da tabela 10, e desde 50,81 kJ/mol (GGLA-G0) até 68,12 kJ/mol (GGLA-G5) quando mencionamos a tabela 11. Esse valores são análogos aos obtidos por Mattos *et al*¹⁴⁴ ao medirem a condutividade iônica de SPEs produzidos a partir de quitosana. Certamente ocorreu uma forte interação entre o polímero e os cátions, restringindo a movimentação dos íons.

Apenas como observação, as membranas feitas com etileno glicol apresentaram valores de energia de ativação inferiores às aquelas de glicerol. Embora a condutividade iônica das amostras permaneceram no mesmo patamar de grandeza, provavelmente os dois plastificantes se comportam de modo distinto frente às macromoléculas de goma gelana: o etileno glicol diminui as barreiras energéticas do transporte iônico, enquanto o glicerol as aumenta.

4.1.2 Amostras com argila

Os diagramas de Nyquist de impedância real Z' (Ohms) associada com a impedância imaginária Z'' (Ohms) coletados das medidas de espectroscopia de

impedância eletroquímica da amostra GG-MMT10 são exibidos nos gráfico 7 e 8, e da amostra GG-MMT40 são apresentados nos gráficos 9 e 10. Cada diagrama foi plotado em função da temperatura aplicada ao eletrólito, nesse caso, a uma faixa de 30°C a 80°C em intervalos de 5°C. Os gráficos 7 e 9 representam os diagramas em todas as frequências aplicadas, de 10 MHz a 0,1 Hz. Em contrapartida, os gráficos 8 e 10 mostram as coordenadas nas frequências mais altas com o propósito de expor os interceptos dos semicírculos com o eixo da impedância real.

Gráfico 7 – Diagramas de Nyquist da amostra GG-MMT10 para cada temperatura aplicada

Fonte: Autor.

Pode ser observado nos gráficos 8 e 10 que o aumento da temperatura promove uma diminuição do tamanho dos semicírculos dos diagramas, decrescendo a resistência do eletrólito e ocasionando o aumento da condutividade. O desaparecimento dos semicírculos nos diagramas de Nyquist a partir de 40°C (GG-

MMT10) e 45°C (GG-MMT40) indica que houve um comportamento puramente difusional depois dessas temperaturas. O possível surgimento dos dois semicírculos a altas frequências em cada diagrama nas temperaturas mais baixas podem ser resultado dos mesmos fenômenos descritos para a amostra GGLA-G40 (ver seção 4.1.1). Além disso, quando compara-se a grandeza da resistência entre os diagramas de Nyquist dos eletrólitos GGLA-G40 e GG-MMT10, nota-se um decréscimo dos valores entre o primeiro e o segundo citado. Isso prova que a adição de argila à goma gelana originou um melhoramento da condutividade.

Gráfico 8 – Diagramas de Nyquist de frequências mais altas da amostra GG-MMT10 para cada temperatura aplicada

Fonte: Autor.

Desse modo, baseando-se nos resultados descritos acima, conclui-se que o reforço de argila pode beneficiar a condutividade iônica de uma matriz polimérica, fato corroborado por outros autores.⁹²

Gráfico 9 – Diagramas de Nyquist da amostra GG-MMT40 para cada temperatura aplicada

Fonte: Autor.

Gráfico 10 – Diagramas de Nyquist de frequências mais altas da amostra GG-MMT40 para cada temperatura aplicada

Fonte: Autor.

Os resultados das medidas de condutividade em função da temperatura dos nanocompósitos de goma gelana *low acyl* contendo 0,40 g de glicerol, 0,40 g de LiClO_4 e quantidades variadas de argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$, como descrito na tabela 3 são apresentados no gráfico 11, de $\log$ da condutividade (S/cm) pelo inverso da temperatura (K^{-1}). Tal gráfico mostra que todas as membranas com argila em sua composição seguiram o modelo Arrhenius de condutividade; assim sendo, as cargas foram transportadas pelos saltos entre os sítios de complexação formados com as cadeias poliméricas.

Gráfico 11 – Log da condutividade iônica em função do inverso da temperatura dos nanocompósitos de goma gelana *low acyl* (CGLA) plastificados com glicerol, com 0,40 g de LiClO_4 e quantidades variadas de argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$. O erro padrão do ajuste foi de $\pm \log 0,76$

Fonte: Autor.

O nanocompósito com a condutividade iônica mais baixa foi o que continha 0,01 g de argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$, exibindo valores de $1,13 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ a 30°C até $2,11 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ a 80°C . A amostra com 0,10 g de $\text{Na}^+\text{SYN-1}$, GG-MMT10, apresentou a melhor condutividade de $1,86 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ e $2,65 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ em baixas temperaturas, de 30°C a 65°C . Todavia, a membrana com 0,40 g de argila, GG-MMT40, mostrou condutividades entre $2,88 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ e $3,99 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ em temperaturas de 70°C a 80°C , os mais altos valores em temperaturas elevadas. Ainda, é bastante claro que os nanocompósitos GG-MMT5, GG-MMT40 e GG-MMT10, com, respectivamente, 0,05 g, 0,40 g e 0,10 g de argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ em suas composições, apresentaram valores de condutividade superiores que a base GGLA-

G40, sem argila, esta última com condutividade variando entre $2,14 \times 10^{-6}$ S/cm a 30°C até $3,10 \times 10^{-4}$ S/cm a 80°C, como esperado e descrito por outros autores. 90,92,93,97

Como será observado por difração de raios-X (ver seção 4.6) dos nanocompósitos de goma gelana / Na⁺SYN-1, as amostras GG-MMT20 e GG-MMT40 exibiram menos estruturas intercaladas em relação aos outros eletrólitos com carga de argila. Nesses casos, esta última permaneceu floculada na matriz polimérica indicando que as membranas resultantes são parcialmente compósitas. Apesar disso, a amostra GG-MMT40 exibiu melhor condutividade ao lado do eletrólito GG-MMT10.

Apenas a título de comparação, foi adicionado ao gráfico 11 os valores de condutividade em função da temperatura da amostra GGLA-G0, com goma gelana *low-acyl*, glicerol, e sem sal. Pela posição inferior da linha do gráfico do eletrólito GGLA-G0 pode ser observado como a adição de LiClO₄ melhora a condutividade iônica do material.

Embora a condutividade iônica à temperatura ambiente da membrana GG-MMT10 ($1,86 \times 10^{-5}$ S/cm) tenha sido inferior em comparação com aquelas produzidas e caracterizadas por Noor *et al.*,⁷⁷ ela se mostrou mais alta que os eletrólitos com líquido iônico de Neto *et al.*⁸² As diferenças nos valores de condutividades das amostras a base de goma gelana podem ser devido ao sal utilizado ou mesmo a origem – não especificada – da goma.

Como comentado anteriormente, Mattos⁴⁹ adicionou nanopartículas de óxido de zircônio, óxido de estanho ou ouro em membranas de gelatina com ácido acético como doador de prótons. Os eletrólitos contendo as nanopartículas apresentaram condutividade iônica abaixo de 10^{-6} S/cm na temperatura ambiente, resultado abaixo da amostra base contendo apenas gelatina e ácido acético na composição, que exibiu condutividade acima de 10^{-5} S/cm nas mesmas condições experimentais. Ademais, a amostra de goma gelana / Na⁺SYN-1 denominada GG-MMT10 mostrou condutividade iônica superior à temperatura de 30°C em comparação com os eletrólitos de gelatina com nanopartículas. Entretanto, Croce *et al.*¹⁴² trabalhou com eletrólitos sólidos poliméricos nanocompósitos de POE com carga de óxidos de titânio (TiO₂) e alumínio (Al₂O₃). Os SPEs sem carga apresentaram condutividades iônicas de 10^{-5} S/cm até 10^{-4} S/cm a 80°C, enquanto os eletrólitos contendo carga e óxidos mostraram valores entre 10^{-4} S/cm e 10^{-2} S/cm. Confrontando com o presente

trabalho, o autor conseguiu melhores resultados. Por outro lado, ele corroborou o fato de que materiais nanocompósitos geralmente alcançam valores maiores de condutividade iônica em relação aos seus similares sem adição de carga.

Ghadami *et al*⁹⁷ estudaram a condutividade iônica de nanocompósitos produzidos com matrizes contendo 0,5 g de gelatina reforçadas com quantidades diferentes de argilas distintas. Adicionou-se 0,005 g de LiClO_4 em todos os eletrólitos. A combinação com 0,01 g de argila Li^+MMT mostrou uma condutividade de $8,25 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ a 22°C , aumentando para $2,09 \times 10^{-5}$ a 90°C , os mais altos valores mensurados pelos autores em relação às outras amostras. Observa-se que a condutividade iônica alcançada com o nanocompósito de gelatina, LiClO_4 e argila Li^+MMT foi inferior ao conseguido com o presente trabalho a partir da membrana GG-MMT10 feita com goma gelana, LiClO_4 e argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ ($1,86 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ a 30°C). Entretanto, um ponto em comum entre os dois trabalhos mencionados é o fato de ambos terem apresentado um valor limite para a condutividade em função da quantidade de argila. Quando foi adicionado mais de 0,01 g de argila à gelatina, os eletrólitos apresentaram uma diminuição de condução iônica. Como sugerido por Ghadami *et al*,⁹⁷ após uma determinada concentração de argila pode ocorrer o impedimento da mobilidade da cadeia polimérica, levando à supressão do transporte de íons.

Eletrodos compósitos foram pesquisados por Shi *et al*.¹⁴⁵ As amostras constituídas de partículas de LiFePO_4 cobertas por carbono e reforçadas por folhas de grafeno apresentaram 210Ω de resistência enquanto as partículas de LiFePO_4 envolvidas por carbono sem a presença de grafeno evidenciou 513Ω . É importante ressaltar que, com a amostra base para os nanocompósitos de goma gelana, GGLA-G40, utilizada neste trabalho de dissertação, obteve-se 2122Ω de resistência. Em contrapartida, o compósito GG-MMT40 alcançou 305Ω . Apesar dos dois trabalhos citados nesse parágrafo não serem comparáveis pela falta de dados a respeito da resistividade ou condutividade dos eletrodos compósitos de LiFePO_4 / grafeno, é notável a diminuição da resistência ao se adicionar alguma carga a uma determinada matriz, corroborando o melhoramento dos atributos desta última, o que se constitui no principal foco deste trabalho.

Nas tabelas 12 e 13 temos a condutividade iônica dos compósitos e nanocompósitos de goma gelana / $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ nas respectivas temperaturas de 30°C e 80°C . O desvio padrão das medidas foi de aproximadamente $\pm 4,03 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$.

Além disso, a mesma tabela apresenta a energia de ativação dos eletrólitos em kJ/mol e eV. O ajuste em duas retas pelo modelo de Arrhenius em cada amostra mensurada levou à construção de duas tabelas. A tabela 12 apresenta os resultados para baixas temperaturas enquanto a tabela 13 refere-se a temperaturas mais elevadas.

Tabela 12 – Condutividade iônica e energia de ativação a baixas temperaturas das membranas nanocompósitas de goma gelana contendo a argila Na⁺SYN-1

Amostra	σ (S/cm) a 30°C	Desvio Padrão (S/cm)	Faixa de temperatura (°C)	E_a (kJ/mol)	E_a (eV)
GG-MMT1	$1,14 \times 10^{-6}$	$\pm 0,61 \times 10^{-6}$	30°C – 60°C	121,46	1,26
GG-MMT5	$9,57 \times 10^{-6}$	$\pm 4,19 \times 10^{-6}$	30°C – 50°C	88,47	0,92
GG-MMT10	$1,86 \times 10^{-5}$	$\pm 0,30 \times 10^{-5}$	30°C – 45°C	99,50	1,03
GG-MMT15	$3,19 \times 10^{-6}$	$\pm 1,95 \times 10^{-6}$	30°C – 60°C	93,32	0,97
GG-MMT20	$1,76 \times 10^{-6}$	$\pm 1,42 \times 10^{-6}$	30°C – 55°C	124,77	1,29
GG-MMT40	$1,38 \times 10^{-5}$	$\pm 0,42 \times 10^{-5}$	30°C – 45°C	98,76	1,02

Fonte: Autor

Tabela 13 – Condutividade iônica e energia de ativação a altas temperaturas das membranas nanocompósitas de goma gelana contendo a argila Na⁺SYN-1

Amostra	σ (S/cm) a 80°C	Desvio Padrão (S/cm)	Faixa de temperatura (°C)	E_a (kJ/mol)	E_a (eV)
GG-MMT1	$2,11 \times 10^{-4}$	$\pm 0,39 \times 10^{-4}$	60°C – 80°C	44,56	0,46
GG-MMT5	$2,46 \times 10^{-4}$	$\pm 0,10 \times 10^{-4}$	50°C – 80°C	34,08	0,35
GG-MMT10	$3,74 \times 10^{-4}$	$\pm 1,26 \times 10^{-4}$	45°C – 80°C	29,20	0,30
GG-MMT15	$2,24 \times 10^{-4}$	$\pm 1,27 \times 10^{-4}$	60°C – 80°C	38,55	0,40
GG-MMT20	$2,03 \times 10^{-4}$	$\pm 1,38 \times 10^{-4}$	55°C – 80°C	39,09	0,40
GG-MMT40	$3,99 \times 10^{-4}$	$\pm 0,83 \times 10^{-4}$	45°C – 80°C	40,11	0,42

Fonte: Autor.

Como pode ser observado, a energia de ativação das amostras diminui com o incremento da condutividade, tendência comum em muitos trabalhos semelhantes, fenômeno igualmente descrito por Machado *et al.*⁴² Os eletrólitos GG-MMT10 e GG-MMT40, nanocompósito e compósito respectivamente, exibiram as maiores condutividades, assim como as menores energias de ativação. Embora Ghadami *et al.*⁹⁷ tenham obtido valores bem inferiores de energias de ativação ($\approx 7,2$ kJ/mol), seus nanocompósitos não superaram a condutividade iônica dos eletrólitos de goma gelana / Na⁺SYN-1. Isso torna evidente que a barreira energética das membranas produzidas e caracterizadas nesse trabalho não foram um empecilho para o transporte iônico.

Gráfico 12 – Log da condutividade iônica em função do inverso da temperatura do nanocompósito de goma gelana *low acyl* (CGLA) plastificado com glicerol, com 0,40 g de LiClO₄ e 0,05 g de argila Na⁺SYN-1. O erro padrão do ajuste foi de $\pm \log 0,20$

Com o intuito de verificar a suposta reorganização estrutural do polímero em temperaturas ao redor de 60°C (ver seção 4.1), ou seja, nos limites entre as retas utilizadas para ajuste, medimos a condutividade iônica em função da temperatura na faixa de 30°C a 80°C em intervalos de 10°C duas vezes consecutivas de uma mesma amostra: GG-MMT5. De acordo com Armand ²², em seu trabalho de revisão sobre eletrólitos sólidos poliméricos, a carga adicionada a uma matriz polimérica previne que a parcela cristalina desta última não se rearranje após aquecimento com posterior resfriamento. Assim sendo, esse experimento permitiria corroborar a afirmação do autor, além de simultaneamente verificar se realmente se sucede um remodelamento do sistema.

Tabela 14 – Energia de ativação de duas medidas consecutivas de condutividade iônica da membrana nanocompósita GG-MMT5

Amostra	Faixa de temperatura (°C)	E_a (kJ/mol)	E_a (eV)
GG-MMT5	30°C – 50°C (1ª medida)	69,04	0,71
	50°C – 80°C (1ª medida)	40,89	0,42
	30°C – 80°C (2ª medida)	46,29	0,48

Fonte: Autor.

Os resultados desse procedimento estão no gráfico 12. Nota-se que a primeira medida foi ajustada por duas retas pelo modelo Arrhenius, cujas energias de ativação (ver tabela 14) foram de 69,04 kJ/mol (0,71 eV) e 40,89 kJ/mol (0,42 eV), apontando para a provável desnaturação da goma gelana a aproximadamente 50°C. Entretanto, a segunda medida foi ajustada com apenas uma reta pelo modelo de Arrhenius, onde a E_a ficou em 46,29 kJ/mol (0,48 eV), valor próximo àquele determinado na primeira série de mensuração a temperatura acima de 50°C. Embora isso indique uma mudança irreversível no material em estudo, além de comprovar o exposto por Armand ²², não podemos afirmar com plena certeza esse fenômeno, principalmente ao considerarmos que executamos essa caracterização específica apenas uma vez em somente uma amostra.

4.2. Análises Térmicas

4.2.1. Termogravimetria

O gráfico 13 exibe os termogramas de perda de massa (%) em função do aumento de temperatura (°C) obtidos da argila Na⁺SYN-1 e das membranas preparadas a partir de goma gelana desde a temperatura ambiente (≈30°C) até 1000°C.

Gráfico 13 – Termogramas dos eletrólitos de goma gelana, dos nanocompósitos e compósitos de goma gelana / Na⁺SYN-1 e da argila Na⁺SYN-1

Fonte: Autor.

Para uma melhor aproximação das temperaturas de início e conclusão de eventos térmicos foram examinados gráficos da primeira derivada dos termogramas levando-se em consideração somente os eletrólitos GGLA-G0, GGLA-G40 e GG-MMT40, como mostrado no gráfico 14.

De acordo com o gráfico 13, a amostra de argila liofilizada Na⁺-SYN-1 sofreu uma perda inicial de massa de 5% desde a temperatura ambiente (≈30°C) até

189°C, presumivelmente por conta de perda de umidade. Mais dois eventos, o primeiro até 544°C e o segundo até 684°C, com 5% e 4% de decréscimo de massa respectivamente, foram ocasionados por desidroxilação do material. A perda total de massa foi de 13%, levando a um teor de cinzas de 87%. Seguramente o restante da amostra submetida à termogravimetria é constituído de silicatos e aluminatos, resultado de queima da argila. Ademais, Guggenheim e Groos,¹⁴⁶ em seu trabalho aplicando a técnica de termogravimetria para estudar diversas espécies de argilas, incluindo a $\text{NH}_4^+\text{SYN-1}$ (argila SYN-1 contendo predominantemente íons amônio entre as lamelas), constataram os mesmos fenômenos em temperaturas e condições semelhantes de experimento.

Gráfico 14 – Derivada de massa em função da temperatura das amostras dos eletrólitos GGLA-G0, GGLA-G40 e do compósito GG-MMT40

Fonte: Autor.

A amostra denominada GGLA-G0 apresentou perda de massa de 9% desde a temperatura ambiente ($\approx 30^\circ\text{C}$) até aproximadamente 136°C , provavelmente ocasionada por perda de água absorvida. A partir dessa temperatura começa a decomposição do eletrólito. No intervalo de 240 a 310°C , com um pico em 252°C pela derivada do termograma (Gráf. 14), ocorreu a etapa principal de degradação, com perda de $\sim 50\%$ do material. Acima desta temperatura até 580°C houve o segundo estágio de degradação durante o qual o material sofreu provavelmente as reações de hidrólise e oxidação.⁷⁷ Em temperaturas entre 600 e 800°C houve o terceiro estágio de degradação que iniciou o evento de pirólise da goma gelana, com a perda de mais 19% da amostra. Os teores de cinzas resultantes foram próximos de 2% em comparação à massa inicial.

No caso da amostra GGLA-G40, observou-se a perda de 9% de massa da temperatura ambiente ($\approx 30^\circ\text{C}$) até aproximadamente 135°C , certamente promovido pela perda de água absorvida. Desde 240 até 320°C ocorreu a etapa principal de degradação do eletrólito sólido polimérico, com perda de $\sim 45\%$ de massa. Observa-se no gráfico 14 que existem dois picos nessa faixa de temperatura, sendo um em 262°C e o segundo a 300°C . A partir disso, sucedeu-se o estágio de hidrólise e oxidação do eletrólito até 562°C com 20% de decréscimo de massa. Por fim, verificou-se a pirólise do polímero, com diminuição de massa de 20%. O teor de cinzas foi de 6%, portanto maior do que da amostra sem LiClO_4 .

Os eletrólitos de goma gelana sem Li^+ pesquisados por Noor *et al*⁷⁷ mostraram processos de degradação iniciadas em temperaturas superiores, cujo evento principal de hidrólise e oxidação do polímero ocorreu a partir de 234°C . A membrana contendo LiCF_3SO_3 , por eles utilizados, também exibiu maior estabilidade térmica ao ser comparada com aquela constituída de goma gelana, glicerol e perclorato de lítio do presente trabalho. Isso pode ser devido à adição de plastificante, a principal variável que distingue um material do outro. Isso pode ser confirmado através do artigo de Machado *et al*,⁴³ cujos termogramas de perda de massa (%) em função do aumento de temperatura ($^\circ\text{C}$) de três amostras de membrana feitas de hidroxietilcelulose (HEC) contendo mesma quantidade de LiClO_4 e concentrações distintas de glicerol revelaram um decréscimo na estabilidade térmica com o aumento da porcentagem de plastificante.

Quando compara-se os termogramas das amostras GGLA-G0 e GGLA-G40 nota-se que não há diferenças entre as etapas de perda de umidade, de degradação

ou mesmo de pirólise. A divergência de 18°C (580°C – 568°C) nos limites dos fenômenos de deterioração dos dois eletrólitos, considerando suas hidrólises e oxidações acompanhadas por suas eventuais pirólises explica-se pelo fato de o LiClO_4 agir como um catalisador da degradação, aumentando a velocidade de deterioração da amostra GGLA-G40. Efeito semelhante foi observado por Raphael¹⁵ em seu trabalho com eletrólitos sólidos poliméricos feitos a partir de agar, glicerol e sal de lítio. Noor *et al*⁷⁷ obtiveram resultados semelhantes, e sugeriram que isso poderia ser devido à interação da macromolécula com o sal, com base em suas observações nas caracterizações de FT-IR e difração de raios-X.

Considerando os nanocompósitos, em geral, aqui estudados, eles apresentaram a liberação de água absorvida com perda média de massa de 10% da temperatura ambiente ($\approx 30^\circ\text{C}$) até 130°C , exceto pela GG-MMT20, que sofreu um decréscimo de massa até 174°C . Logo depois, os materiais em estudo mostraram uma perda de massa entre 47% (GG-MMT20) e 53% (GG-MMT15) até 370°C . Este estágio possivelmente foi acarretado pela hidrólise e oxidação da goma gelana contida nos nanocompósitos. Um segundo estágio de degradação que dura até 600°C ocasiona uma perda de 10% da massa, talvez promovido pela pirólise do polímero. Um terceiro estágio que tem duração máxima oscilando entre 706°C (GG-MMT20) e 883°C (GG-MMT5) gera perda de 10% de massa. Supostamente esse evento foi causado pela desidroxilação da argila, acontecimento admitido por Mansa e Detellier ao estudarem nanocompósitos de goma guar / MMT.¹⁰⁸ Após uma perda linear e constante de massa, as amostras aqui estudadas exibiram um teor de cinzas entre 2,8% (GG-MMT1 contendo 0,01 g de argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$) e 25% (GG-MMT40 contendo 0,4 g de argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$), aumentando com a maior quantidade de carga de reforço adicionada ao eletrólito na etapa de preparação das amostras.

Pode-se obter a porcentagem em massa aproximada de argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ que constitui as amostras GG-MMT1 e GG-MMT40 através da equação 18 abaixo

$$\% \text{SYN} - 1 = \frac{m_{\text{SYN-1}}}{m_{\text{goma gelana}} + m_{\text{LiClO}_4} + m_{\text{formaldeído}} + m_{\text{plastificante}} + m_{\text{SYN-1}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100\% \quad (18)$$

onde $m_{\text{SYN-1}}$ representa a massa de argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ (GG-MMT1 é 0,01 g e GG-MMT40 é 0,4 g), $m_{\text{goma gelana}}$ é a massa do polímero (1 g), m_{LiClO_4} a massa de sal (0,4 g), $m_{\text{formaldeído}}$ a massa do reticulante (considerando o produto do volume de 0,125

mL pela densidade de 815 g/L resultando em cerca de 0,1 g) e m_{H_2O} a massa de água, calculando sua quantidade ao deduzir que as amostras geralmente têm $\approx 10\%$ em massa da mesma, valor revelado pela própria técnica de termogravimetria. O nanocompósito GG-MMT1 apresentou 0,48% de porcentagem em massa, enquanto o compósito GG-MMT-40 exibiu aproximadamente 15,8%. Supondo que 87% da argila Na⁺SYN-1 mantêm-se nas cinzas e defrontando os valores de porcentagem em massa da argila no eletrólito diante do teor de cinzas das duas amostras (2,8% para GG-MMT1 e 25% para GG-MMT40) é plausível admitir que o material restante, depois da termogravimetria, é principalmente uma mistura de silicatos e aluminatos, provenientes da argila Na⁺SYN-1.

Em resumo, os nanocompósitos e compósitos de goma gelana / Na⁺SYN-1 não exibiram um melhoramento considerável na estabilidade térmica dos eletrólitos sólidos poliméricos, pois as temperaturas de deterioração das membranas puras ou com a argila em sua composição mantiveram-se praticamente dentro da mesma faixa, entre 124°C (GG-MMT15) e 174°C (GG-MMT20). Apenas por comparação, a amostra GGLA-G40, conforme citado anteriormente, começou a se degradar a partir de 135°C, temperatura superior à amostra GG-MMT15 (124°C).

Por outro lado, Valandro *et al*¹⁴⁷ observou que a inclusão de argilas organofílicas para a preparação de nanocompósitos de poli(metacrilato de metila) (PMMA) exibiu um melhoramento da estabilidade térmica em confronto com o polímero puro. De acordo com os autores, isso foi ocasionado pela estrutura esfoliada revelada pelas análises de difração de raios-X. Resultados parecidos foram descritos por Mansa e Detellier¹⁰⁸ em trabalho com goma guar. Assim, a falta de melhoramento em relação a estabilidade térmica dos SPEs a base de goma gelana e SYN-1 é provavelmente devida a presença de sal e plastificante.

4.3. Espectroscopia de ATR-FTIR

O gráfico 15 apresenta os espectros de FT-IR das amostras dos eletrólitos de goma gelana sem adição de carga – GGLA-G0 e GGLA-G40 –, dos compósitos, bem como dos nanocompósitos e da argila Na⁺SYN-1.

As amostras compósitas e nanocompósitas exibem uma banda muito larga em 3319 cm⁻¹, enquanto o eletrólito GGLA-G0 evidencia uma banda semelhante em 3284 cm⁻¹. Elas correspondem aos estiramentos dos grupos –OH da goma gelana.

Os SPEs também mostram bandas em 2884 cm^{-1} e em 2932 cm^{-1} relativas aos estiramentos dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ do polímero natural. Em 1611 cm^{-1} nota-se uma banda referente às ligações glicosídicas das macromoléculas. A banda em 1016 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento dos acetatos ligados na cadeia do polissacarídeo.⁷⁷

Gráfico 15 – Espectros de FT-IR dos eletrólitos de goma gelana, dos nanocompósitos de goma gelana / $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ e da argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$

Fonte: Autor.

Enquanto isso, a argila $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ exibe uma banda em 3630 cm^{-1} pertencente aos estiramentos dos grupos $-\text{OH}$. As duas bandas observadas em 1637 cm^{-1} e 1436 cm^{-1} estão associadas à deformação dos grupos $-\text{OH}$ da água e do NH_4^+ , respectivamente. Por volta de 988 cm^{-1} existe uma banda tanto nos eletrólitos tanto na argila pura pertinente ao estiramento Si-O , corroborando a presença da carga na matriz de goma gelana. Por fim, a banda em 818 cm^{-1} está

correlacionada ao estiramento Si–O, a seguinte em 753 cm^{-1} ao Al–O–Si, a próxima em 699 cm^{-1} ao Si–O e aquela em 616 cm^{-1} ao acoplamento Al–O e Si–O.¹²⁷

4.4. Espectroscopia de transmitância no UV-vis

Uma das características mais importantes para a obtenção de uma boa janela eletrocromica transmissiva (que opera no modo de transmissão) é a transparência de seus componentes, isto é, de suas camadas. Como foi descrito anteriormente, uma dessas camadas é o eletrólito, alvo do presente trabalho. Para avaliar a transparência dos eletrólitos sólidos poliméricos produzidos na forma de nanocompósitos a partir de matriz de goma gelana e argila Na⁺SYN-1 como reforço, as amostras foram submetidas às análises de transmitância óptica na faixa de 200 nm a 800 nm. O gráfico de porcentagem de transmitância em função do comprimento de onda (λ) está no gráfico 16.

Pode ser observado no gráfico 16 que a transmitância das membranas tende a torna-se maior com o aumento do comprimento de onda. Todavia, quando comparadas entre si, nota-se que ocorreu um decréscimo da passagem de radiação com a maior concentração de argila Na⁺SYN-1 no material.

De acordo com Zeng *et al*,⁹⁰ apesar de as laterais das lamelas de argila terem tamanho na faixa dos micrômetros, sua espessura é de aproximadamente 1 nm, que é menor que os comprimentos de onda no visível, não impedindo a passagem de luz, ou seja, nanocompósitos são tão transparentes quanto as matrizes poliméricas puras. Ademais, Ray e Okamoto⁹³ mostraram em um trabalho de revisão que nanocompósitos de PVA (álcool polivinílico) / Na⁺MMT exibiram transparência na faixa do visível e opacidade na faixa no UV, resultado praticamente igual à matriz de PVA pura. Eles também comentaram que outros nanocompósitos apresentaram resultado semelhante.

Embora se esperasse transparência no visível independentemente da concentração de argila Na⁺SYN-1 na matriz de goma gelana, não foi esse o resultado observado na espectroscopia de UV-vis. De acordo com Mbey *et al*,¹⁴⁸ em estudo sobre diversas propriedades de nanocompósitos de amido de mandioca com carga de caulinita, partículas maiores que os comprimentos de onda da radiação visível podem obstruir a luz. Tais resultados são parecidos aos do presente trabalho, descrevendo que independentemente da natureza da argila, podendo ela ser natural

ou modificada, os filmes com reforço mostraram decréscimo na transmitância em comparação àqueles totalmente poliméricos. No entanto, Mbey *et al* comentaram que a argila modificada ficou mais dispersa na matriz que a caulinita natural, o que ocasionou uma maior passagem de luz visível.¹⁴⁸ Quando avaliamos os difratogramas obtidos pela técnica de difração de raios-X apresentados na seção 4.6, concluímos que parte da argila Na⁺SYN-1 permaneceu floculada no eletrólito de goma gelana. A concentração de partículas floculadas cresceu com a maior quantidade de carga misturada ao polímero. Dessa forma, podemos supor que esses aglomerados podem ser os principais responsáveis pela diminuição da transmitância dos nanocompósitos de goma gelana / Na⁺SYN-1 neste trabalho de dissertação.

A membrana GGLA-G40, descrita na tabela 2, apresentou transmitância entre 0% e 44% na faixa de 200 nm a 400 nm – radiação UV, e transmitância no visível – de 400 nm a 800 nm, de 44% a 58%. Nascimento³⁰ obteve resultados próximos em seus filmes de DNA dopados com PEDOT [poli(3,4-etilenodioxitiofeno)] ou PB. Por outro lado, esses valores de transmitância são baixos quando comparados a de outros eletrólitos poliméricos.^{39,52,54} Grasdalen e Smidsrød¹⁴⁹ explicam que a transmitância reduzida de materiais produzidos a partir de goma gelana pode estar relacionada à associação e ordenamento das cadeias poliméricas.

Entretanto, a membrana GG-MMT10, com 0,10 g de argila e descrita na tabela 3, que é a amostra com melhor condutividade a temperatura ambiente, mostrou transmitância de 0% a 23% no UV e no máximo 42% no visível. Outra membrana, a GG-MMT40, descrita na tabela 3, enquanto se mostrou com a melhor condutividade iônica em temperaturas mais elevadas, apresentou os mais baixos valores de transmitância, de 0% a 6% na faixa do UV e até 22% nos comprimentos de onda do visível.

Gráfico 16 – Transmitância óptica (%) em função do comprimento (nm) de onda das membranas de goma gelana com adição de diferentes quantidades de argila Na⁺SYN-1

Fonte: Autor.

Como colocado acima, essa diminuição na transmitância está relacionada diretamente com o acréscimo de argila no eletrólito. Além disso, o sal LiClO₄ pode ter prejudicado a transparência das membranas, análogo ao que ocorreu em outros trabalhos de eletrólitos feitos de polissacarídeos^{18,19,44}. Outro fator que pode estar ligado a esse aspecto é a espessura dos filmes.^{15,19} Na tabela 15, estão listadas as espessuras da membrana base (GGLA-G40) e dos nanocompósitos, medidas em triplicatas com um medidor de espessura Mitutoyo Micrometer.

Em comparação com eletrólitos sólidos poliméricos feitos a partir de matrizes de polissacarídeos naturais sem reforço de argila, com adição de LiClO₄, as membranas de goma gelana, com sal, contendo ou não argila, revelaram opacidade. Por exemplo, membranas de alginato de sódio e pectina mostraram uma

transparência média de 70%,^{18,19} de hidroxietilcelulose (HEC) apresentaram transmitância de 80%⁴⁴ e de amido exibiram valores entre 40% e 70%.²⁵ Por outro lado, quando Mattos⁴⁹ adicionou nanopartículas de óxido de zircônio, óxido de estanho ou ouro em eletrólitos de gelatina, a transmitância no visível da membrana contendo óxido de estanho diminuiu com o acréscimo da quantidade das nanopartículas, ficando entre 4% com a maior concentração de aditivo, indicando opacidade, e 65% com menos aditivos. Contudo, as amostras com óxido de zircônio e ouro apresentaram transmitância na faixa do visível acima de 70%, indicando transparência, diferente do observado aqui nos nanocompósitos de goma gelana / Na⁺SYN-1.

Tabela 15 – Espessura da membrana a base de goma gelana com LiClO₄ (GGLA-G40) e dos nanocompósitos de goma gelana com argila Na⁺SYN-1. Erro experimental da balança analítica $\pm 0,00001$ g. Desvio padrão da medida de espessura $\pm 0,0150$ mm

Amostra	Goma Gelana (g)	LiClO₄ (g)	Argila Na⁺SYN-1 (g)	Espessura membranas (mm)	Desvio Padrão (mm)
GGLA-G40	1,0000	0,4000	0,0000	0,070	$\pm 0,009$
GG-MMT1	1,0000	0,4000	0,0100	0,070	$\pm 0,005$
GG-MMT5	1,0000	0,4000	0,0500	0,070	$\pm 0,005$
GG-MMT10	1,0000	0,4000	0,1000	0,085	$\pm 0,008$
GG-MMT15	1,0000	0,4000	0,1500	0,080	$\pm 0,003$
GG-MMT20	1,0000	0,4000	0,2000	0,065	$\pm 0,003$
GG-MMT40	1,0000	0,4000	0,4000	0,065	$\pm 0,005$

Fonte: Autor.

Desse modo, as membranas de goma gelana plastificada com glicerol e contendo LiClO₄ como doador de cátions e reforço de argila Na⁺SYN-1 apresentaram-se opacas no UV e pouco transparentes no visível, o que não era esperado, uma vez que outros nanocompósitos de composições diferentes apresentaram transparência na faixa do visível.

4.5. Espectroscopia de refletância no UV-vis

Outro método para se analisar a transparência dos eletrólitos sólidos poliméricos produzidos na forma de nanocompósitos a partir de matriz de goma gelana desacetilada e argila Na⁺SYN-1 como reforço foi através de análises de espectroscopia de refletância óptica na faixa de 200 nm a 800 nm, uma vez que as mesmas demonstraram opacidade ao analisar suas transparências no UV-Vis (ver seção 4.3). A porcentagem de refletância (R) em função do comprimento de onda (λ) é apresentada no gráfico 17.

Gráfico 17 – Refletância óptica (%) em função do comprimento (nm) de onda das membranas de goma gelana com adição de diferentes quantidades de argila Na⁺SYN-1

Fonte: Autor.

Conforme pode ser constatado em tal gráfico 17, a porcentagem de refletância óptica tende a aumentar em função da concentração de argila Na⁺SYN-1 nas membranas de goma gelana, contrário ao observado na espectroscopia de

transmitância no UV-vis. Isso já era esperado, considerando que a radiação eletromagnética não transmitida pelo material pode ser absorvida e/ou refletida de volta para a fonte ou, nesse caso, para a esfera integradora.

Os maiores valores de porcentagem de refletância ficaram confinados entre 200 nm e 400 nm, mostrando que as membranas são capazes de refletir aproximadamente desde 11% (amostra GG-MMT1 a 400 nm) até 25% (amostra GG-MMT40 a 200 nm) de radiação eletromagnética na faixa do UV. A amostra base GGLA-G40, sem adição de argila, apresentou vários picos de refletância, sendo que podemos destacar aqueles em 203 nm e 227 nm, ambos com 19%, e em 311 nm, com 15%. Considerando somente os nanocompósitos, o eletrólito denominado GG-MMT1, composto por 0,01 g de argila Na⁺SYN-1, mostrou os menores picos de refletância, com 20% a 225 nm e 14% a 311 nm. Por outro lado, a membrana GG-MMT40 exibiu 24% de refletância a 226 nm e aproximadamente 19% a 316 nm. Na faixa do visível, as amostras apresentaram uma diminuição na refletância, exibindo valores de 8% (GG-MMT5) até 12% (GG-MMT15) a 800 nm. A membrana que exibiu os melhores valores de condutividade a temperatura ambiente, com 0,10 g de argila Na⁺SYN-1 e anteriormente nomeada como GG-MMT10, apresentou refletância no UV de 22% a 228 nm, 17% a 313 nm e, igual às outras membranas, diminuição gradual desse atributo no visível de 13% a 401 nm até 10% a 800 nm.

Os picos observados nas proximidades de 200 nm e 226 nm estão relacionados à transição $\sigma-\sigma^*$ dos sítios tetraédricos dos carbonos hibridizados na forma sp^3 pertencentes ao polímero. No entanto, o pico em 317 nm refere-se à transição $\pi-\pi^*$ dos carbonos sp^2 .¹⁵⁰

Outra característica que pode ser associada à refletância é a estrutura semicristalina da goma gelana, como citado anteriormente (ver seção 4.4).¹⁴⁹ A espessura dos filmes pode ser um terceiro aspecto ligado à reflexão da luz. De acordo com a tabela 15 acima, as amostras GG-MM10 com 0,085 mm e GG-MMT15 com 0,080 mm exibiram valores de espessura superiores em comparação com os outros eletrólitos mensurados. Como pode ser notado no gráfico 17, essas mesmas membranas citadas estão entre aquelas que apresentaram as maiores porcentagens de refletância, logo abaixo da amostra composta por 0,40 g de argila (GG-MMT40) e acima da amostra contendo 0,20 g de carga (GG-MMT20).

Não foi encontrado na literatura trabalhos semelhantes para serem comparadas as refletâncias obtidas pelos nanocompósitos de goma gelana desacetilada com adição de argila Na⁺SYN-1.

4.6. Difração de raios-X – DRX

Os gráficos 18 e 19 abaixo mostram os difratogramas de raios-X obtidos das membranas preparadas a partir de goma gelana. Os picos dos gráficos foram selecionados e ajustados aplicando a função de Gauss através do programa Origin, resultando em picos de ajuste cumulativo.

Gráfico 18 – Difratograma de raios-X da membranas com goma gelana e glicerol (GGLA-G0). As linhas continuas representam ajuste usando o programa Origin

Fonte: Autor.

Enquanto o gráfico 18 foi ajustado com cinco picos 2θ ($6,68^\circ$, $9,36^\circ$, $18,64^\circ$, $21,98^\circ$ e $28,24^\circ$), o gráfico 19 foi ajustado usando de nove picos 2θ ($6,46^\circ$, $11,04^\circ$, $18,16^\circ$, $19,86^\circ$, $22,82^\circ$, $24,66^\circ$, $25,60^\circ$, $26,68^\circ$ e $28,54^\circ$). Como pode ser notado, os ajustes empregados coincidiram com os resultados representados através de pontos da técnica de difração de raios-X.

Gráfico 19 – Difratoograma de raios-X da membrana com goma gelana, glicerol e LiClO_4 (GGLA-G40). As linhas continuas representam ajuste usando o programa Origin

Fonte: Autor.

De acordo com os gráficos 18 e 19, os difratogramas das amostras GGLA-G0, feita de goma gelana com glicerol sem adição de LiClO_4 , e GGLA-G40, produzida com goma gelana, glicerol e LiClO_4 , respectivamente, ambas descritas na tabela 2, mostraram picos de difração. Esses resultados são similares aos resultados obtidos pelo Neto *et al*⁸², entretanto diferentes dos publicados no artigo de Noor *et al*⁷⁷,

embora em ambos os casos foram obtidos os eletrólitos com estruturas semicristalinas.

Apesar do atributo cristalinidade geralmente originar uma complicação para a condutividade, no caso deste trabalho a estrutura resultante não representou um empecilho, considerando que os valores de condutividade iônica alcançaram o patamar de 10^{-4} S/cm, comparável com outras membranas, inclusive produzidas com polímeros sintéticos.²²

Gráfico 20 – Difrátogramas de raios-X da argila Na⁺SYN-1, das membranas com goma gelana (GGLA-G0 e GGLA-G40), membranas dos nanocompósitos de goma gelana / Na⁺SYN-1 (GG-MMT1 a GG-MMT15) e membranas dos compósitos de goma gelana / Na⁺SYN-1 (GG-MMT20 e GG-MMT40)

Fonte: Autor.

O gráfico 20 mostra os difratogramas de raios-X obtidos da argila Na⁺SYN-1, das membranas de goma gelana e dos compósitos e nanocompósitos preparados a partir de goma gelana com argila Na⁺SYN-1.

O difratograma da argila Na⁺SYN-1 liofilizada apresentou um espaçamento basal, ou seja, o espaço entre as lamelas, de aproximadamente 11,2 Å ($2\theta \approx 7,96^\circ$), concordando com a literatura.¹⁵¹

Observando os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos, representados pela denominação GG-MMT1 a GG-MMT20, descritos na tabela 3, os eletrólitos apresentaram uma estrutura predominantemente intercalada, com espaçamento basal entre 11,4 Å ($2\theta \approx 7,78^\circ$), no caso da GG-MMT10 com 0,10 g de argila Na⁺SYN-1, e 12,8 Å ($2\theta \approx 6,90^\circ$), no caso das amostras GG-MMT1 e GG-MMT20, com 0,01 g e 0,20 g de argila Na⁺SYN-1 em suas composições, respectivamente. Isso mostra que a presença do polissacarídeo não promoveu um aumento do espaçamento basal das camadas da argila adicionada, reafirmando a formação de uma estrutura predominantemente intercalada.

Enquanto a amostra GG-MMT1 exibe apenas um pico em $2\theta \approx 6,90^\circ$, os outros eletrólitos com argila Na⁺SYN-1 mostram dois picos, um em $2\theta \approx 7,78^\circ$, referente ao espaçamento basal original da argila, e o outro $2\theta \approx 6,90^\circ$, relacionado ao afastamento das lamelas. O pico em $2\theta \approx 7,78^\circ$ aponta que não houve a intercalação do polímero no interior de diversas lamelas da carga, significando que esta última manteve-se parcialmente na forma floculada em meio a matriz. Considerando que este pico aumenta com o acréscimo da concentração de argila, e que ele surge nas a partir da amostra GG-MMT5, pressupõe-se que o eletrólito GG-MMT1 é o único nanocompósito na forma predominantemente intercalada. Apesar dos SPEs GG-MMT5, GG-MMT10 e GG-MMT15 apresentarem os dois picos mencionados, aquele em $2\theta \approx 7,78^\circ$ é menor que o segundo em $2\theta \approx 6,90^\circ$, evidenciando que as amostras ainda podem ser determinadas como nanocompósitos. Por outro lado, o pico em $2\theta \approx 7,78^\circ$ é maior que aquele em $2\theta \approx 6,90^\circ$ nos eletrólitos GG-MMT20 e GG-MMT40, colocando estes dois dentro da classificação de compósitos.⁹²

Outro ponto a ser mencionado é a respeito da interação polímero-argila resultante da carga líquida entre estes dois materiais.⁹⁷ Se a macromolécula polimérica tem carga líquida negativa, ela não é adsorvida sobre a superfície do material argiloso, cuja carga também é negativa, de acordo com o mencionado

anteriormente (ver seção 1.8). Consequentemente, as cadeias do polímero têm pouca probabilidade de separar as lamelas, conduzindo o nanocompósito a uma estrutura intercalada. No entanto, quando os dois materiais possuem cargas opostas, o polímero consegue adsorver sobre a superfície da nanopartícula, aumentando a probabilidade da separação das lamelas da argila, levando o nanocompósito produzido a uma estrutura predominantemente esfoliada. Considerando o exposto e que tanto a goma gelana como a argila Na⁺SYN-1 têm cargas líquidas negativas, certamente a interação entre elas resultaria em uma estrutura majoritariamente intercalada ou intercalada-floculada, corroborando o observado nos difratogramas.

4.7. Caracterização morfológica dos eletrólitos de goma gelana

As amostras dos eletrólitos de goma gelana sem adição de argila Na⁺SYN-1, assim como dos compósitos e nanocompósitos de goma gelana / Na⁺SYN-1, foram caracterizadas morfolologicamente através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A micrografia 1 contém imagens dos SPEs de goma gelana GGLA-G0 com aumento de 200x e 5000x e GGLA-G40 com aumento de 200x e 1000x. Não foi possível fazer uma ampliação de 5000x dessa última amostra citada, pois sua superfície sofreu degradação durante a metodologia. Como pode ser observado, os dois eletrólitos não apresentaram total homogeneidade por conta da presença de impurezas, provavelmente oriundas de algum dos procedimentos de confecção das membranas. Isso foi confirmado pela EDX (sigla em inglês de *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) executada no momento da microscopia, que revelou a presença predominante dos elementos cálcio, potássio e enxofre nas formações cristalinas. Além disso, pode ser notado o aparecimento de rachaduras na amostra GGLA-G40, certamente provocadas pela alta quantidade de sal LiClO₄ e de outros compostos de potássio e cálcio. Isso ocasionou uma aumento da cristalinidade do material, fato comprovado pelos resultados da técnica de DRX (ver seção 4.6) e pelas imagens semelhantes obtidas por Iwaki ¹⁹ em seu trabalho com alginato de sódio. Essa morfologia cristalina pode ter levado aos baixos valores de condutividade e opacidade em relação a outros eletrólitos com estrutura não cristalina. ⁵⁴

Micrografia 1 – Imagens de MEV dos eletrólitos de goma gelana GGLA-G0 e GGLA-G40

GGLA-G0 200x

GGLA-G0 5000x

GGLA-G40 200x

GGLA-G40 1000x

Fonte: Autor.

Os nanocompósitos GG-MMT1 e GG-MMT10, cujas micrografias são de ampliações de 200x e 5000x (Micrografia 2), também exibiram baixa homogeneidade em suas superfícies. Nestas apareceram diversos defeitos ocasionados pela cristalização e/ou aglomeração de impurezas e grânulos durante a secagem das membranas, instante que ocorreu o arranjo e acomodação das macromoléculas de goma gelana. Não foi verificada uma alta concentração de elementos constituintes da argila Na⁺SYN-1 nos agregados durante a EDX, como ferro ou alumínio, o que nos levou à conclusão que essas formações superficiais são impurezas. Nascimento ³⁰ descreveu as mesmas espécies de acúmulos em seu trabalho com eletrólitos de DNA. Um dos agregados no interior da amostra GG-MMT10 foi ampliado em 5000x para efeito de observarmos melhor sua

microestrutura e identificar sua origem. Pelo fato de não ter surgido nenhum defeito dessa espécie na amostra compósita GG-MMT40, podemos mais uma vez afirmar que eles são provenientes de impurezas durante a manufatura das membranas.

Micrografia 2 – Imagens de MEV dos nanocompósitos de goma gelana / Na⁺SYN-1 GG-MMT1 e GG-MMT10

GG-MMT1 200x

GG-MMT1 5000x

GG-MMT10 200x

GG-MMT10 5000x

Fonte: Autor.

Em contrapartida, a amostra GG-MMT40 na micrografia 3, embora tenha a maior concentração salina e de argila, além de ter gerado um compósito ao invés de um nanocompósito, exibe uma superfície mais homogênea, com poucos defeitos na forma de agregados de eventuais impurezas. As espectroscopias de transmitância (ver seção 4.4) e refletância (ver seção 4.5) revelaram que esse eletrólito compósito possui a menor transmitância e maior refletância em relação às outras amostras de goma gelana / Na⁺SYN-1. Assim sendo, as impurezas observadas nas micrografias

1 e 2 não influenciaram tanto na passagem de radiação ultravioleta ou de luz visível pelo material, ou seja, essa quase ausência de defeitos superficiais na amostra GG-MMT40 em relação às amostras GG-MMT1 e GG-MMT10 comprova que a flocculação da argila no meio da matriz polimérica promoveu o incremento do bloqueio e reflexão da luz visível e ultravioleta quando confrontadas com o eletrólito GGLA-G40, como descrito anteriormente (ver seção 4.4). Outro fato a ser notado é a diminuição de rachaduras em comparação à amostra base GGLA-G40. A carga de argila pode ter promovido essa mudança do relevo superficial do material. Essas imagens se contrapõem às obtidas por outros autores ao estudarem nanocompósitos com matrizes de polissacarídeos.¹⁰⁶

Micrografia 3 – Imagens de MEV do compósito de goma gelana / Na⁺SYN-1 GG-MMT40

GG-MMT40 200x

GG-MMT40 5000x

Fonte: Autor.

4.8. Caracterização das janelas eletrocromicas

Os protótipos de janelas eletrocromicas vidro/ITO/PB/goma gelana-Na⁺SYN-1/CeO₂-TiO₂/ITO/vidro foram montadas a partir das membranas que apresentaram os melhores resultados de condutividade iônica, assim sendo, as amostras GG-MMT10 e GG-MMT40. Depois elas foram caracterizadas pelas técnicas de voltametria cíclica, cronocoulometria e espectroscopia de transmissão no UV-vis, como descrito a seguir.

4.8.1. Voltametria cíclica

O gráfico 21 apresenta os voltamogramas dos dispositivos eletrocromicos (ECDs) contendo os eletrólitos GG-MMT10 e GG-MMT40 realizados de -3,0 V a 2,5 V a uma velocidade de varredura de 100 mV/s. Inicialmente foi realizada a estabilização do protótipo com nove ciclos, para então executar as medidas exibidas neste trabalho.

Gráfico 21 – Voltamograma do décimo ciclo de varredura de -3,0 V até 2,5 V a 100 mV/s dos ECDs contendo os eletrólitos GG-MMT10 e GG-MMT40

Fonte: Autor.

Observa-se que os picos de redução – catódico – e oxidação – anódico – das janelas eletrocromicas de PB são pouco definidos, contrariando o descrito em diversos trabalhos análogos.^{37,39,53} As amostras de ECDs não revelam picos de redução nem de oxidação, resultado oposto ao obtido por Assis¹²⁰ em sua janela eletrocromica com ágar – $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. O autor explica que quando aparece o pico

de oxidação, este é atribuído à conversão do branco da Prússia (*Everitt's salt*) ao azul da Prússia, ou seja, o processo de oxidação ocasiona a coloração do filme de PB. Entretanto, quando o filme de PB sofre redução, ele passa do estado colorido ao descolorido, assim sendo, o azul da Prússia transforma-se no branco da Prússia, de acordo com o indicado nas reações explicadas na seção 1.9 do presente trabalho. Apesar da ausência dos picos, o ECD contendo a membrana GG-MMT10 alterou sua coloração, de acordo com observado e descrito nas próximas seções.

4.8.2. Cronocoulometria

O gráfico 22 exibe os resultados da densidade de carga inserida em função do tempo dos ECDs contendo azul da Prússia como eletrodo de trabalho, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra eletrodo e os eletrólitos de goma gelana / $\text{Na}^+\text{SYN-1}$ denominados GG-MMT10 e GG-MMT40. Notou-se que, ao aplicar um potencial de -3,0 V por 15 segundos, acarretou uma carga inserida de aproximadamente $8,8 \text{ mC/cm}^2$ no nanocompósito GG-MMT10 e de $8,6 \text{ mC/cm}^2$ no compósito GG-MMT40, valores semelhantes aos obtidos por Assis ¹²⁰ ao montar dispositivos eletrocromicos com ágar – LiClO_4 , contudo superiores aos $4,0 \text{ mC/cm}^2$ conseguidos por Leones *et al* ³⁷ em uma janela preparada com DNA tendo WO_3 como eletrodo de trabalho. A razão de carga catódica/anódica para o dispositivo contendo GG-MMT10 foi de 0,99, comparável aos ECDs de Sentanin ³⁶ produzidos com gelatina. No entanto, o dispositivo cujo eletrólito era o GG-MMT40 apresentou uma razão catódica/anódica de 0,63, valor inferior aos alcançados por Neto *et al* ⁸² para goma gelana – líquidos iônicos. Essa baixa razão catódica/anódica do dispositivo com GG-MMT40 pode ter sido ocasionada pela irreversibilidade do processo de intercalação/ deintercalação de íons lítio na membrana, assinalando que uma parte das cargas fica aprisionada no eletrólito compósito. ³⁶

Gráfico 22 – Densidade de carga em função do tempo de aplicação dos ECDs contendo os eletrólitos GG-MMT10 e GG-MMT40

Fonte: Autor.

4.8.3. Espectroscopia de transmitância no UV-vis

Os gráficos 23 e 24 mostram os espectros de transmitância dos protótipos de janelas eletrocromicas contendo os eletrólitos GG-MMT10 e GG-MMT40, respectivamente. Observou-se que o ECD configurado com o nanocompósito GG-MMT10 exibiu uma variação de transmitância de 1% em 550 nm, subindo aproximadamente para 3,42 % em 686 nm e mantendo-se estável em torno de 4% a partir de 720 nm. Em contrapartida, o dispositivo com o compósito GG-MMT40 não apresentou quase nenhuma mudança entre o estado colorido e descolorido.

Gráfico 23 – Transmitância do ECD contendo o eletrólito GG-MMT10

Fonte: Autor.

De acordo com Sentanin ³⁶, cuja pesquisa com janelas contendo ágar junto de acetato de trimetil-etilamônio revelou resultados parecidos, essa pouca variação de transmitância pode se originar de processos de oxirredução irreversíveis, fenômeno apontado na caracterização por cronocoulometria (ver seção 4.8.2). Nascimento ³⁰ obteve uma variação de transmitância de aproximadamente 7% em sua janela com eletrólito de DNA dopado com PB e eletrodo constituído de WO_3 , assim sendo, um valor maior ao conseguido pelo ECD com eletrodo de trabalho de PB e eletrólito nanocompósito de goma gelana / Na^+SYN-1 . A pesquisadora discute que o bom contato do SPE junto ao eletrodo de trabalho e o contra eletrodo da janela eletrocromica é um fator que interfere nas medidas. Constatamos que os nanocompósitos aqui estudados não mostraram boa aderência aos eletrodos de metal da célula de medida do equipamento de espectroscopia de impedância eletroquímica, nem mesmo aos eletrodos das janelas eletrocromicas, além de

apresentarem-se bastante rígidos em comparação a outros eletrólitos.^{18,19,36} Por causa desse mau contato não ocorreu o transporte de carga entre o eletrodo e o eletrólito, evento necessário para o funcionamento apropriado do dispositivo. Desse modo, isso pode ter acarretado a baixa variação de transmitância nos dois modelos de janelas montadas.

Gráfico 24 – Transmitância do ECD contendo o eletrólito GG-MMT40

Fonte: Autor.

As fotografias 12 e 13 mostram as janelas eletrocromáticas de azul da Prússia com os eletrólitos de goma gelana / Na⁺SYN-1 GG-MMT10 e GG-MMT40 nessa mesma ordem. Pode ser observado que ocorre a pequena mudança do estado descolorido ao estado colorido do ECD contendo a amostra GG-MMT10, contudo essa transição não é visível no dispositivo com o compósito GG-MMT40, corroborando ao observado nos gráficos 22 e 23 da espectroscopia de transmissão.

Fotografia 12 – ECD contendo azul da Prússia como eletrodo de trabalho e o eletrólito GG-MMT10 nos estados (a) descolorido e (b) colorido

(a)

(b)

Fotografia 13 – ECD contendo azul da Prússia como eletrodo de trabalho e o eletrólito GG-MMT40 nos estados (a) descolorido e (b) colorido

(a)

(b)

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou os resultados da preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos nanocompósitos de goma gelana / Na⁺SYN-1.

Nos resultados de condutividade iônica, a amostra GGLA-G40 exibiu a condutividade iônica mais alta entre os eletrólitos sem argila, de $2,14 \times 10^{-6}$ S/cm a 30°C e $3,10 \times 10^{-4}$ S/cm a 80°C. Os gráficos do log da condutividade (S/cm) em função do inverso da temperatura (K^{-1}) foram ajustados por duas retas através do modelo de Arrhenius de condutividade, o que nos permitiu obter no caso da amostra GGLA-G40 uma energia de ativação (E_a) de aproximadamente 127,40 kJ/mol (1,32 eV), na faixa de temperaturas de 30°C a 50°C, e de 58,35 kJ/mol (0,60 eV), de 50°C a 80°C.

Nas análises dos nanocompósitos, a espectroscopia de impedância eletroquímica revelou que o eletrólito com a melhor condutividade iônica foi aquele identificado como GG-MMT10, que alcançou $1,86 \times 10^{-5}$ S/cm à temperatura de 30°C e $3,74 \times 10^{-4}$ S/cm a 80°. Duas retas de ajuste pelo modelo de Arrhenius foram aplicadas nos gráficos de condutividade, cujas energias de ativação ficaram em 99,50 kJ/mol (1,03 eV), de 30°C a 45°C, e de 29,20 kJ/mol (0,30 eV) desde 45°C até 80°C.

Outra amostra que pode ser destacada é a GG-MMT40, pois ela demonstrou valores de condutividade de aproximadamente $1,38 \times 10^{-5}$ S/cm a 30°C e $3,99 \times 10^{-4}$ S/cm a 80°C. O gráfico de log da condutividade pelo inverso da temperatura da GG-MMT40 foi ajustado por duas retas pelo modelo de Arrhenius, obtendo-se energias de ativação de 98,76 kJ/mol (1,02 eV), entre 30°C e 45°C, e de 40,11 kJ/mol (0,42 eV) de 45°C a 80°C.

O ATR-FTIR revelou o aparecimento de uma banda a 988 cm^{-1} nas amostras, relacionada a grupos moleculares Si–O atribuídos à argila nas matrizes de goma gelana, provando sua presença no sistema.

A espectroscopia de transmissão no UV-vis indicou que a membrana sem carga GGLA-G40 apresentou transmitância entre 0% e 44% na faixa de 200 nm a 400 nm, radiação UV, e transmitância no visível, de 400 nm a 800 nm, de 44% a 58%. Essa caracterização mostrou que a adição de argila Na⁺SYN-1 às matrizes de goma gelana diminuiu a passagem de radiação na faixa de 200 nm a 800 nm. A

membrana GG-MMT10 exibiu uma transmitância máxima de 42% a 800 nm, que caiu para 22 % na amostra GG-MMT40, revelando opacidade. A espectroscopia de refletância no UV-vis apontou que a concentração de argila ampliou a refletância dos eletrólitos, exibindo valores de 8% no caso do nanocompósito GG-MMT5, chegando a 12% para o caso do GG-MMT15, ambos os valores medidos a 800 nm.

O difratograma de raios-X mostrou que o nanocompósito GG-MMT1 formou uma estrutura predominantemente intercalada, enquanto os outros eletrólitos permaneceram intercalados-floculados.

Os termogramas revelaram que os eletrólitos não sofreram praticamente quase nenhuma alteração em relação a sua estabilidade com a incorporação de argila Na⁺SYN-1.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que os nanocompósitos GG-MMT1 e GG-MMT10 não tinham as suas superfícies homogêneas. A técnica de EDX indicou a presença de impurezas nos grânulos espalhados no relevo das membranas, como cálcio e potássio. Em contrapartida, o compósito GG-MMT40 demonstrou boa homogeneidade apesar da cristalinidade exposta por algumas rachaduras na superfície da membrana.

Embora a transmitância dos nanocompósitos com matriz de goma gelana e reforço de argila montmorilonita Na⁺SYN-1 liofilizada não tenha apresentado resultados satisfatórios, cujos valores ficaram entre 22% e 54%, a condutividade iônica à temperatura ambiente das amostras GG-MMT10 e GG-MMT40 mostrou que estes dois eletrólitos eram possíveis bons candidatos como SPEs. Pela razão descrita, as amostras GG-MMT10 e GG-MMT40 foram aplicadas em janelas eletrocrômicas (ECDs).

Os voltamogramas do primeiro ciclo de varredura de -3,0 V até 2,5 V a uma velocidade de 100 mV/s dos ECDs contendo os eletrólitos GG-MMT10 e GG-MMT40 não demonstraram nenhum pico. A cronocoulometria mostrou que as janelas tiveram uma inserção de carga acima de 8,0 mC/cm². O ECD com o nanocompósito GG-MMT10 exibiu uma razão catódica/anódica de 0,99, provando sua boa reversibilidade no processo de intercalação/deintercalação de cargas. Esse mesmo protótipo manifestou uma variação de transmitância de somente 4%, evidenciando sua desvantagem para mais estudos em janelas eletrocrômicas. No caso dos ECDs com a amostra GG-MMT40, a razão catódica/anódica foi de aproximadamente 0,63, o que significa baixa reversibilidade na intercalação/deintercalação. Ademais, esse

mesmo protótipo não mostrou nenhuma variação de transmitância, apontando novamente que nanocompósitos de goma gelana / Na⁺SYN-1 demonstraram não ser tão adequados em dispositivos eletrocrômicos.

No entanto, pelo exposto na técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, nanocompósitos de goma gelana podem ser alvo de estudos em outras aplicações como baterias e painéis solares.

REFERÊNCIAS

- 1 CURIE, M. The history of my life. **The Delineator**, v. 99, p. 104–105, 1921.
- 2 BIJKER, W. E.; HUGHES, T. P.; PINCH, T. **The social construction of technological systems**: new directions in the sociology and history of technology. Cambridge: The MIT Press, 2012. 470 p.
- 3 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia dos materiais**: uma Introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 844 p.
- 4 SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 880 p.
- 5 CLAYDEN, J., GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic chemistry**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2012. 1264 p.
- 6 DE MIEROOP, M. V. **A history of ancient egypt**. 1. ed. Chichester: Wiley-Blackwell, 2011. 424 p.
- 7 EDWARDS, H. G. M.; STERN, B.; VILLAR, S. E. J.; DAVID, A. R. Combined FT--Raman spectroscopic and mass spectrometric study of ancient Egyptian sarcophagal fragments. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, p. 829–836, 2007.
- 8 STERN, B.; HERON, C.; CORR, L. Compositional variations in aged and heated pistacia resin found in late bronze age canaanite amphorae and bowls from Amarna , Egypt . **Archaeometry**, v 45, p. 457–469, 2003.
- 9 CARTLEDGE, P. **Ancient greek political thought in practice**. New York: Cambridge University Press, 2009. 194 p.
- 10 ANGELINI, I.; BELLINTANI, P. Archaeological ambers from northern Italy: an FTIR–drift study of provenance by comparison with the geological amber database. **Archaeometry**, v 47, p. 441 – 454, 2005.
- 11 ENCYCLOPAEDIA Britannica. **Charles Goodyear**: american inventor. Chicago, 2018. Disponível em: <<https://www.britannica.com/biography/Charles-Goodyear>>. Acesso em: 20 nov. 2018.
- 12 NEHMI, V. A. **Química Orgânica 2**. [S.l.: s.n.], 1968. 272 p.
- 13 ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 1048 p.
- 14 MASTERTON, W. L.; SLOWINSKI, E. J.; STANITSKI, C. L. **Princípios de química**. 6. ed. São Paulo: LTC, 1990. 698 p.

- 15 RAPHAEL, E. **Estudo de eletrólitos poliméricos à base de agar para aplicação em dispositivos eletrocromáticos**. 2010. 147 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 16 FENTON, D. E. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). **Polymer**, v. 14, p. 589, 1973.
- 17 WRIGHT, P. V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide). **British Polymer Journal**, v. 7, p. 319–327, 1975.
- 18 ANDRADE, J. R. **Eletrólitos poliméricos géis a base de pectina**. 2010. 157 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 19 IWAKI, Y. O. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de alginato de sódio**. 2010. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 20 SILVA, V. P. R.; CALIMAN V.; SILVA, G. G. Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 249–255, 2005.
- 21 IMAI, A.; HARATA, M. Ionic conduction of impurity-doped β -alumina ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 11, p. 180–185, 1972.
- 22 ARMAND, M. B. Polymer electrolytes. **Annual Review of Materials Science**, v. 16, p. 245–261, 1986.
- 23 ARMAND, M. Polymer solid electrolytes: an overview. **Solid State Ionics**, v. 9–10, p. 745–754, 1983.
- 24 ARMAND, M. The history of polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 69, p. 309–319, 1994.
- 25 RAPHAEL, E. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amidos de mandioca: nativo, acetilado e oxidado – acetilado**. 2006. 123 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 26 ARMAND, M.; CHABAGNO, J. M.; DUCLOT, M. T. Polymeric solid electrolytes. In: INTERNATIONAL MEETING ON SOLID STATE ELECTROLYTES, 2., 1978, St. Andrews. **Extended abstracts...** [S.l.: s.n.], 1978. p. 5–6.
- 27 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000. 864 p.
- 28 RAMESH, S.; LIEW, C. W.; AROF, A. K. Ion conducting corn starch biopolymer electrolytes doped with ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 3654–3660, 2011.

- 29 REGIANI, A. M. **Eletrólitos sólidos poliméricos à base de polissacarídeos: síntese e caracterização**. 2000. 176 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- 30 NASCIMENTO, A. F. **Desenvolvimento de membranas à base de DNA para aplicação em dispositivos eletrocromicos**. 2014. 140 f. Tese (Doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- 31 MOORE, C. J. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. **Environmental Research**, v. 108, p. 131–139, 2008.
- 32 INNOCENTNI-MEI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C. **Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs**. Campinas: [s.n.], 2005. 27p.
- 33 MECKING, S. Nature or petrochemistry? Biologically degradable materials. **Angewandte Chemie – International Edition**, v. 43, p. 1078–1085, 2004.
- 34 MÜLLER, C.; TOWNSEND, K.; MATSCHULLAT, J. Experimental degradation of polymer shopping bags (standard and degradable plastic, and biodegradable) in the gastrointestinal fluids of sea turtles. **Science of Total Environment**, v. 416, p. 464–467, 2012.
- 35 KADOKAWA, J. I.; KOBAYASHI, S. Polymer synthesis by enzymatic catalysis. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 14, p. 145–153, 2010.
- 36 SENTANIN, F. C. **Desenvolvimento de janelas eletrocromicas**. 2012. 132 f. Tese (Doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 37 LEONES, R.; FERNADES, M.; SENTANIN, F.; CESARINO, I.; LIMA, J. F.; DE ZEA BERMUDEZ, V.; PAWLICKA, A.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P.; SILVA, M. M. Ionically conducting Er^{3+} – doped DNA – based biomembranes for electrochromic devices. **Electrochimica Acta**, v. 120, p. 327–333, 2014.
- 38 LEONES, R.; RODRIGUES, L. C.; PAWLICKA, A.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; SILVA, M. M. Characterization of flexible DNA films. **Electrochemistry Communications**, v. 22, p. 189–192, 2012.
- 39 PAWLICKA, A.; SENTANIN, F.; FIRMINO, A.; GROTE, J. G.; KAJZAR, F.; RAU, I. Ionically conducting DNA-based membranes for electrochromic devices. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 2329–2334, 2011.
- 40 PAWLICKA, A.; FIRMINO, A.; VIEIRA, D.; SENTANIN, F.; GROTE, J. G.; KAJZAR, F. Gelatin- and DNA-based ionic conducting membranes for electrochromic devices. **Proceedings of SPIE**, v. 7487, p. 74870J1–74870J12, 2009.

- 41 TAMBELLI, C. E.; DONOSO, J. P.; REGIANI, A. M.; PAWLICKA, A.; GANDINI, A.; LENEST J. F. Nuclear magnetic resonance and conductivity study of HEC / polyether-based polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 1665–1672, 2001.
- 42 MACHADO, G. O.; FERREIRA, H. C. A.; PAWLICKA, A. Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 3827–3831, 2005.
- 43 MACHADO, G. O.; PRUD'HOMME, R. E.; PAWLICKA, A. Conductivity and thermal analysis studies of solid polymeric electrolytes based on plasticized hydroxyethyl cellulose. **E-Polymers**, v. 115, p. 4–12, 2007.
- 44 MACHADO, G. O. **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose – hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose**. 2004. 143 f. Tese (Doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 45 SABADINI, A. C. **Eletrólitos poliméricos a partir de amidos de mandioca modificados (catiônico, eterificado e oxidado)**. 2007. 114 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 46 MARCONDES, R. F. M. S.; D'AGOSTINI, P. S.; FERREIRA, J.; GIROTTO, E. M.; PAWLICKA, A.; DRAGUNSKI, D. C. Amylopectin-rich starch plasticized with glycerol for polymer electrolyte application. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 586–591, 2010.
- 47 DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Starch based solid polymeric electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 374, p. 561–568, 2002.
- 48 DANCZUK, M. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de quitosana**. 2007. 126 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 49 MATTOS, R. I. **Estudo de condutores protônicos a base de macromoléculas naturais**. 2011. 183 f. Tese (Doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 50 YULIANTI, E.; KARO, A. K.; SUSITA, L.; SUDARYANTO. Synthesis of electrolyte polymer based on natural polymer chitosan by ion implantation technique. **Procedia Chemistry**, v. 4, p. 202–207, 2012.
- 51 RAPHAEL, E.; AVELLANEDA, C. O.; MANZOLLI, B.; PAWLICKA, A. Agar-based films for application as polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 1455–1459, 2010.
- 52 LEONES, R.; SENTANIN, F.; RODRIGUES, L. C.; MARRUCHO, I. M.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; PAWLICKA, A.; SILVA, M. M. Investigation of polymer electrolytes based on agar and ionic liquids. **Express Polymer Letters**, v. 6, p. 1007–1016, 2012.

- 53 LIMA, E.; RAPHAEL, E.; SENTANIN, F.; RODRIGUES, L. C.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; SILVA, M. M.; PAWLICKA, A. Photoluminescent polymer electrolyte based on agar and containing europium picrate for electrochemical devices. **Materials Science and Engineering: B**, v. 177, p. 488–493, 2012.
- 54 ANDRADE, J. R.; RAPHAEL, E.; PAWLICKA, A. Plasticized pectin-based gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 6479–6483, 2009.
- 55 LEONES, R.; SENTANIN, F.; RODRIGUES, L. C.; FERREIRA, R. A. S.; MARRUCHO, I. M.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; PAWLICKA, A.; CARLOS, L. D.; SILVA, M. M. Novel polymer electrolytes based on gelatin and ionic liquids. **Optical Materials**, v. 35, p. 187–195, 2012.
- 56 MARTINS, G. S.; IOZZI, M. A.; FERREIRA, F. C. Caracterização mecânica e térmica de compósitos de poli(cloreto de vinila) reforçados com fibras de sisal. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 326–333, 2004.
- 57 RABELO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000. 242 p.
- 58 AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. **Polymer**, v. 42, 6565–6572, 2001.
- 59 NICOTERA, I.; RANIERI, G. A.; TERENCE, M.; CHADWICK, A. V.; WEBSTER, M. I. A study of stability of plasticized PEO electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 146, p. 143–150, 2002.
- 60 CHENG-YU, W. F. Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 883, p. 199–210, 2000.
- 61 CHEN, H.-W.; LIN, T.-P.; CHANG, F.-C. Ionic conductivity enhancement of the plasticized PMMA/LiClO₄ polymer nanocomposite electrolyte containing clay. **Polymer**, v. 43, p. 5281–5288, 2002.
- 62 CHUNG, S.H.; HEITJANS, P.; WINTER, R.; BZAUCHA, W.; FLORJANCZYK, Z.; ONODA, Y. Enhancement of ionic conductivity by the addition of plasticizers in cationic monoconducting polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 112, p. 153–159, 1998.
- 63 BANEGAS, R. S.; ZORNIO, C. F.; BORGES, A. DE M. G.; PORTO, L. C.; SOLDI, V. Preparation, characterization and properties of films obtained from cross-linked guar gum. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, p. 182–188, 2013.
- 64 PARK, S. I.; DAESCHEL, M. A.; ZHAO, Y. Functional properties of antimicrobial lysozyme – chitosan composite films. **Journal of Food Science**, v. 69, p. 215–221, 2004.
- 65 TAKIGAMI, S.; TAKIGAMI, M.; PHILLIPS, G. O. Effect of preparation method on the hydration characteristics of hylan and comparison with another highly cross-linked polysaccharide, gum arabic. **Carbohydrate Polymers**, v. 26, p. 11–18, 1995.

- 66 KIERNAN, J. A. Formaldehyde, formalin, paraformaldehyde and glutaraldehyde: what they are and what they do. **Microscopy Today**, v. 8, p. 8–13, 2000.
- 67 PAVLICA, D. A.; HORA, T. S.; BRADSHAW, J. J.; SKOGERBOE, R. J.; BAKER, R. Volatiles from soil influencing activities of soil fungi. **Ecology and Epidemiology**, v. 68, p. 758–765, 1977.
- 68 MUÑOZ-BONILLA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Polymeric materials with antimicrobial activity. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 281–339, 2012.
- 69 PAUL, F.; MORIN, A.; MONSAN, P. Microbial polysaccharides with actual potential industrial applications. **Biotechnology Advances**, v. 4, p. 245–259, 1986.
- 70 SUTHERLAND, I. W. Structure-function relationships in microbial exopolysaccharides. **Biotechnology Advances**, v. 12, p. 393–448, 1994.
- 71 SABADINI, R. C. **Redes poliméricas de macromoléculas naturais como hidrogéis superabsorventes**. 2015. 150 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- 72 LEE, S. Y.; AHN, J.-Y.; KIM, M.; SEKHON, S. S.; KIM, Y.-C.; KIM, Y.-H. Phenotypic and proteomic analysis of positively regulated gellan biosynthesis pathway in *Sphingomonas elodea*. **Animal Cells and Systems**, v. 8354, p. 115–123, 2017.
- 73 BAJAJ, I. B.; SURVASE, S. A.; SAUDAGAR, P. S.; SINGHAL, R. S. Gellan gum: fermentative production, downstream processing and applications. **Food Technology and Biotechnology**, v. 45, p. 341–354, 2007.
- 74 KANG, K. S.; VEEDER, G. T.; MIRRASOUL, P. J.; KANEKO, T.; COTTRELL, I. W. Agar-Like Polysaccharide produced by a *Pseudomonas* species: production and basic properties. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 43, p. 1086–1091, 1982.
- 75 JANSSON, P. E.; LINDBERG, B.; SANDFORD, P. A. Structural studies of gellan gum, an extracellular polysaccharide elaborated by *Pseudomonas elodea*. **Carbohydrate Research**, v. 124, p. 135–139, 1983.
- 76 OSMAŁEK, T.; FROELICH, A.; TASAREK, S. Application of gellan gum in pharmacy and medicine. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 466, p. 328–340, 2014.
- 77 NOOR, I. S. M.; MAJID, S. R.; AROF, A. K.; DJURADO, D.; CLARO NETO, S.; PAWLICKA, A. Characteristics of gellam gum-LiCF₃SO₃ polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 225, p. 649 – 653, 2012.
- 78 GONG, Y.; WANG, C.; LAI, R. C.; SU, K.; ZHANG, F.; WANG, D. A. An improved injectable polysaccharide hydrogel: modified gellan gum for long-term cartilage regeneration in vitro. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 1968–1977, 2009.

- 79 QUINN, F. X.; HATAKEYAMA, T.; YOSHIDA, H.; TAKAHASHI, M.; HATAKEYAMA, H. The conformational properties of gellan gum hydrogels. **Polymer Gels and Networks**, v. 1, p. 93–114, 1993.
- 80 TAPIA, M. S.; ROJAS-GRAÜ, M. A.; CARMONA, A.; RODRÍGUEZ, F. J.; SOLIVA-FORTUNY, R.; MARTIN-BELLOSO, O. Use of alginate- and gellan-based coatings for improving barrier, texture and nutritional properties of fresh-cut papaya. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 1493–1503, 2008.
- 81 PACELLI, S.; PAOLICELLI, P.; MORETTI, G.; PETRALITO, S.; DI GIACOMO, S.; VITALONE, A.; CASADEI, M. A. Gellan gum methacrylate and laponite as an innovative nanocomposite hydrogel for biomedical applications. **European Polymer Journal**, v. 77, p. 114–123, 2016.
- 82 NETO, M. J.; SENTANIN, F.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; MEDEIROS, M. J.; PAWLICKA, A.; BERMUDEZ, V. Z.; SILVA, M. M. Gellan gum - ionic liquid membranes for electrochromic device application. **Solid State Ionics**, v. 274, p. 64–70, 2015.
- 83 RODRIGUES, D.; PAWLICKA, A. Influence of humidity on ionic conductivity measurements of solid polymeric electrolytes obtained from plasticized starch. **Nonlinear Optics, Quantum Optics**, v. 32, p. 87–94, 2005.
- 84 VALANDRO, S. R. **Polimerização fotoiniciada e degradação foto-oxidativa de nanocompósitos de poli(metacrilato de metila) / argilas organofílicas**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- 85 VENTURA, A. M. F. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v. 21, p. 10–19, 2009.
- 86 WEI, G.; MA, P. X. Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 25, p. 4749–4757, 2004.
- 87 RAMASUBRAMANIAM, R.; CHEN, J.; LIU, H. Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications. **Applied Physics Letters**, v. 83, p. 2928–2930, 2003.
- 88 VOSSEN, C. A. **Nanocompósitos de ABS / PA e argilas organofílicas**. 2009. 88 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- 89 FUKUSHIMA, Y.; INAGAKI, S. Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide. **Journal of Inclusion Phenomena**, v. 5, p. 473–482, 1987.
- 90 ZENG, Q. H.; YU, A. B.; LU, G. Q.; PAUL, D.R. Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, p. 1574–1592, 2005.

- 91 PANDEY, J. K.; KUMAR, A. P.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; SINGH, R. P. Recent advances in biodegradable nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, p. 497–526, 2005.
- 92 ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1–63, 2000.
- 93 RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539–1641, 2003.
- 94 DO NASCIMENTO, G. M.; TEMPERINI, M. L. A. Spectroscopic study of the polymerization of intercalated anilinium ions in different montmorillonite clays. **Journal of Molecular Structure**, v. 1002, p. 63–69, 2011.
- 95 PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213–226, 2008.
- 96 ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos polímero/argila e tendências para o futuro. **Polímeros**, v. 21, p. 443–452, 2011.
- 97 GHADAMI, A.; TAHERI QAZVINI, N.; NIKFARJAM, N. Ionic conductivity in gelatin-based hybrid solid electrolytes: the non-trivial role of nanoclay. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 30, p. 1096–1102, 2014.
- 98 PARFITT, R. L.; GREENLAND, D. J. The adsorption of poly(ethylene glycols) on clay minerals. **Clay Minerals**, v. 8, p. 305–315, 1970.
- 99 RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P. Polymer-salt intercalation complexes in layer silicates. **Advanced Materials**, v. 2, p. 545–547, 1990.
- 100 CHEN, H.-W.; CHANG, F.-C. The novel polymer electrolyte nanocomposite composed of poly(ethylene oxide), lithium triflate and mineral clay. **Polymer**, v. 42, p. 9763–9769, 2001.
- 101 SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; SANCHEZ, J.-Y.; DUFRESNE, A. Nanocomposite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose whiskers. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 109–113, 2005.
- 102 WANG, M.; DONG, S. Enhanced electrochemical properties of nanocomposite polymer electrolyte based on copolymer with exfoliated clays. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 425–432, 2007.
- 103 DEKA, M.; KUMAR, A. Enhanced electrical and electrochemical properties of PMMA–clay nanocomposite gel polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 1836–1842, 2010.

- 104 DEKA, M.; KUMAR, A. Electrical and electrochemical studies of poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposite gel polymer electrolytes for Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 1358–1364, 2011.
- 105 MOHAPATRA, S. R.; THAKUR, A. K.; CHOUDHARY, R. N. P. Effect of nanoscopic confinement on improvement in ion conduction and stability properties of an intercalated polymer nanocomposite electrolyte for energy storage applications. **Journal of Power Sources**, v. 191, p. 601–613, 2009.
- 106 DE MELO, C.; GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; DALL'ANTÔNIA, L. H.; MALI, S. Properties of extruded xanthan-starch-clay nanocomposite films. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, p. 1223–1333, 2011.
- 107 ALIPOORMAZANDARANI, N.; GHAZIOSEINI, S.; NAFCHI, A. M. Preparation and characterization of novel bionanocomposite based on soluble soybean polysaccharide and halloysite nanoclay. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 745–751, 2015.
- 108 MANSA, R.; DETELLIER, C. Preparation and characterization of guar-montmorillonite nanocomposites. **Materials**, v. 6, p. 5199–5216, 2013.
- 109 ENGFELDT, J. D.; GEOREN, P.; LAGERGREN, C.; LINDBERGH, G. Methodology for measuring current distribution effects in electrochromic smart windows. **Applied Optics**, v. 50, p. 5639–5646, 2011.
- 110 DE MELLO, D. A. A.; OLIVEIRA, M. R. S.; DE OLIVEIRA, L. C. S.; DE OLIVEIRA, S. C. Solid electrolytes for electrochromic devices based on reversible metal electrodeposition. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 103, p. 17–24, 2012.
- 111 GINLEY, D. S.; BRIGHT, C. Transparent conducting oxides. **MRS Bulletin**, v. 25, n. 8, p. 15–18, 2000.
- 112 GRANQVIST, C. G.; BAYRAK PEHLIVAN, İ.; NIKLASSON, G. A. Electrochromics on a roll: web-coating and lamination for smart windows. **Surface and Coatings Technology**, v. 336, p. 133–138, 2018.
- 113 PAWLICKA, A.; FIRMINO, A.; SENTANIN, F.; SABADINI, R. C.; JIMENEZ, D. E. Q.; JAYME, C. C.; MINDROIU, M.; ZGARIAN, R. G.; TIHAN, G. T.; RAU, I.; SILVA, M. M.; NOGUEIRA, A. F.; KANICKI, J.; KJAZAR, F. Bio-inspired materials for electrochemical devices. **Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering**, v. 9652, p. 1–11, 2015.
- 114 GENTEX. **Aircraft windows**. Zeeland, 2018. Disponível em: <<http://www.gentex.com/aerospace/aircraft-windows>>. Acesso em: 29 out. 2018.
- 115 MAGNA MIRRORS. **Mirrors made by Magna**. Aurora, 2018. Disponível em: <<https://www.magna.com/products/power-vision/mirrors>>. Acesso em: 29 out. 2018.

116 VIEW GLASS. **View: your window to wellness**. Milpitas, 2018. Disponível em: <<https://viewglass.com/>>. Acesso em: 29 out. 2018.

117 MACEDO, M. A. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocromicos**. 1994. 120 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

118 ASSIS, L. M. N.; PONEZ, L.; JANUSZKO, A.; GRUDZINSKI, K.; PAWLICKA, A. A green-yellow reflective electrochromic device. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 299–304, 2013.

119 ASSIS, L. M. N.; LEONES, R.; KANICKI, J.; PAWLICKA, A.; SILVA, M. M. Prussian blue for electrochromic devices. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 777, p. 33–39, 2016.

120 ASSIS, L. M. N. DE. **Dispositivos eletrocromicos com azul da Prússia e eletrólitos sólidos poliméricos**. 2016. 143 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

121 JELLE, B. P.; HAGEN, G. Transmission spectra of an electrochromic window based on polyaniline, prussian blue and tungsten oxide. **Journal of Electrochemical Society**, v. 140, p. 3560–3564, 1993.

122 KULESZA, P. J.; MIECZNIKOWSKI, K.; MALIK, M. A.; GALKOWSKI, M.; CHOJAK, M.; CABAN, K.; WIECKOWSKI, A. Electrochemical preparation and characterization of hybrid films composed of Prussian blue type metal hexacyanoferrate and conducting polymer. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 4065–4073, 2001.

123 MUNRO, B.; CONRAD, P.; KRÄMER, S.; SCHMIDT, H.; ZAPP, P. Development of electrochromic cells by the sol-gel process. **Solar Energy Material and Solar Cells**, v. 54, p. 131–137, 1998.

124 NEUMANN, M. G., GESSNER, F., CIONE, A. P. P., SARTORI, R. A. & SCHMITT CAVALHEIRO, C. C. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, p. 818–824, 2000.

125 GRANQUIST, W. T.; HOFFMAN, G. W.; BOTELER, R. C. Clay mineral synthesis-III rapid hydrothermal crystallization of an aluminian smectite. **Clays and Clay Minerals**, v. 20, p. 323–329, 1972.

126 MOLL, W. F. Baseline studies of the clay minerals society source clays: geological origin. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p. 374–380, 2001.

127 MADEJOVA, J.; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p. 410–432, 2001.

128 BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 1073–1082, 1996.

129 PAWLICKA, A.; MATTOS, R.I.; LIMA, J.F.; TAMBELLI, C.E.; MAGON, C.J.; DONOSO, J.P. Magnetic resonance and conductivity study of a gelatin-based polymer gel electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 57, p. 187–191, 2011.

130 LASIA, A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. **Modern Aspects of Electrochemistry**, v. 32, p. 143–248, 1999.

131 VIEIRA, D. F.; PAWLICKA, A. Optimization of performances of gelatin/LiBF₄-based polymer electrolytes by plasticizing effects. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 1489–1494, 2010.

132 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2005. 1104 p.

133 PEREIRA, C. D.; MARINOSKI, D. L.; LAMBERTS, R.; GÜTHS, S.; GHISI, E. **Guia de medição e cálculo para refletância e absortância solar em superfícies opacas**. Florianópolis: [s.n.], 2015. 23 p.

134 VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Organomontmorillonite/poly(methyl methacrylate) nanocomposites prepared by in situ photopolymerization. Effect of the organoclay on the photooxidative degradation. **Applied Clay Science**, v. 85, p. 19–24, 2013.

135 RODRIGUES, E. J. DA R.; NASCIMENTO, S. A. M.; TAVARES, M. I. B.; MERAT, P. P. Investigação da influência do processamento na dinâmica molecular de nanocompósitos de policarbonato e argila organofílica obtidos via intercalação por fusão. **Polímeros**, v. 22, p. 436–439, 2012.

136 MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. Santa Catarina: UFSC, 2006. 98 p.

137 WANG, L.; ZHAO, J.; HE, X.; GAO, J.; LI, J.; WAN, C.; JIANG, C. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Li-ion batteries. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, 345–353, 2012.

138 BRUCE, P. G.; KROK, F. Characterisation of the electrode /electrolyte interfaces in cells of the type Li/PEO LiCF₃SO₃/V₆O₁₃ by AC impedance methods. **Solid State Ionics**, v. 36, p. 171–174, 1989.

139 PAWLICKA, A.; MATTOS, R. I.; TAMBELLI, C. E.; SILVA, I. D. A.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P. Magnetic resonance study of chitosan bio-membranes with proton conductivity properties. **Journal of Membrane Science**, v. 429, p. 190–196, 2013.

140 MATTOS, R. I.; RAPHAEL, E.; MAJID, S. R.; AROF, A. K.; PAWLICKA, A. Enhancement of electrical conductivity in plasticized chitosan based membranes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 554, p. 150–159, 2012.

141 RAPHAEL, E.; AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A.; SILVA, M. M.; PAWLICKA, A. Agar-based gel electrolyte for electrochromic device application. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 554, p. 264–272, 2012.

142 CROCE, F.; APPETECCHI, G. B.; PERSI, L.; SCROSATI, B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. **Nature**, v. 394, p. 456–458, 1998.

143 PAWLICKA, A.; MACHADO, G. O.; GUIMARAES, K. V.; DRAGUNSKI, D. C. Solid polymeric electrolytes obtained from modified natural polymers. **Solid State Crystals**, v. 5136, p. 274–279, 2003.

144 MATTOS, R. I.; TAMBELLI, C. E.; RAPHAEL, E.; SILVA, I. D A; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P.; PAWLICKA, A. Proton mobility and copper coordination in polysaccharide- and gelatin-based bioblends and polyblends. **Cellulose**, v. 21, p. 2247–2259, 2014.

145 SHI, Y.; CHOU, S. L.; WANG, J. Z.; WEXLER, D.; LI, H. J.; LIU, H. K.; WU, Y. Graphene wrapped LiFePO_4/C composites as cathode materials for Li-ion batteries with enhanced rate capability. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 16465–16470, 2012.

146 GUGGENHEIM, S.; GROOS, A. F. K. V. Baseline studies of the clay minerals society source clays: thermal analysis. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p. 433–443, 2001.

147 VALANDRO, S. R.; LOMBARDO, P. C.; POLI, A. L.; HORN, M. A.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Thermal properties of poly(methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites obtained by in situ photopolymerization. **Materials Research**, v. 17, p. 265–270, 2014.

148 MBEY, J. A.; HOPPE, S.; THOMAS, F. Cassava starch-kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 213–222, 2012.

149 GRASDALEN, H.; SMIDSRØD, O. Gelation of gellan gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 7, p. 371–393, 1987.

150 APPLIN, D. M.; IZAWA, M. R.M.; CLOUTIS, E. A.; GILLIS-DAVIS, J. J.; PITMAN, K. M.; ROUSH, T; L.; HENDRIX, A. R.; LUCEY, P. G. Ultraviolet spectral reflectance of carbonaceous materials. **Icarus**, v. 307, p. 40–82, 2018.

151 CHIPERA, S. J.; BISH, D. L. Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder X-ray diffraction analyses. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p. 398–409, 2001.