

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico - CDTec
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Tese de Doutorado



**Substituição Iônica de Sódio por Lítio em Eletrólitos Géis de
Carboximetilcelulose para Dispositivos Eletrocrômicos**

Luana Uszacki Krüger

Pelotas, 2025

Luana Uszacki Krüger

**Substituição Iônica de Sódio por Lítio em Eletrólitos Géis de
Carboximetilcelulose para Dispositivos Eletrocrômicos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Missio

Coorientadora: Dra. Camila Monteiro Cholang

Pelotas, 2025

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

K94s Krüger, Luana Uszacki

Substituição iônica de sódio por lítio em eletrólitos géis de carboximetilcelulose para dispositivos eletrocrômicos [recurso eletrônico] / Luana Uszacki Krüger ; André Luiz Missio, orientador ; Camila Monteiro Cholang, coorientadora. — Pelotas, 2025.
90 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2025.

1. Eletrólitos em gel. 2. Carboximetilcelulose de sódio. 3. Condutividade iônica. I. Missio, André Luiz, orient. II. Cholang, Camila Monteiro, coorient. III. Título.

CDD 620.11063

Luana Uszacki Krüger

Substituição Iônica de Sódio por Lítio em Eletrólitos Géis de Carboximetilcelulose para Dispositivos Eletrocromicos

Tese aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 25/07/2025

Banca examinadora:

.....
Prof. Dr. André Luiz Missio (Orientador)

Doutor em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Santa Maria

.....
Dra. Camila Monteiro Cholang (Coorientadora)

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

.....
Dr. Guilherme Kurz Maron

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

.....
Profa. Dra. Raisi Natalia Lenz Baldez

Doutora em Física pela Universidade Federal de Santa Maria

.....
Dr. Raphael Dorneles Caldeira Balboni

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

.....
Dra. Ivandra Ignês de Santi (Suplente)

Doutora em Bioquímica e Bioprospecção pela Universidade Federal de Pelotas

Agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que me apoiaram neste período da minha trajetória. Um período que apresentou algumas partes difíceis, mas estas pessoas me ajudaram a seguir em frente.

Principalmente à minha mãe Rosita Uszacki, namorado Lucas M. Tortelli, as colegas e amigas Michele Netto e Renata Bueno.

Agradeço aos colegas e professores que contribuíram para a conclusão do trabalho, a Universidade Federal de Pelotas e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Resumo

KRÜGER, Luana Uszacki. **Substituição Iônica se Sódio por Lítio em Eletrólitos Géis de Carboximetilcelulose para Dispositivos Eletrocrômicos.** 2025, 90 f. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2025.

O uso de dispositivos que proporcionam economia de energia elétrica é a cada dia mais efetuado, estes otimizam o uso de recursos energéticos e diminuem desperdícios. O estudo apresentado a seguir teve como objetivo o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos géis à base de carboximetilcelulose de sódio (NaCMC), com adição de sais compostos de Li^+ para potencialização da condução iônica, e assim, a apresentação de boas propriedades eletroquímicas para aplicação em dispositivos eletrocrômicos ou dispositivos de eficiência energética. Estes géis foram obtidos através da dissolução do polímero natural NaCMC em água destilada, duas matérias que podem ser consideradas essenciais para produção de materiais biodegradáveis e atóxicos. Sendo adicionados também três componentes como plastificante, reticulante e sal iônico, que passaram por agitação até a formação do gel polimérico de aparência homogênea. Os eletrólitos foram preparados com diferentes concentrações de polímero e sal de Li^+ . As amostras foram sujeitas as análises eletroquímicas de EIE, VC e VL, realização de caracterizações de DRX e FTIR, análises térmicas de DSC e TGA. Ainda, foram feitas análises de viscosidade, transmitância e aparência, sendo algumas análises realizadas com diferenciação semanal. Tendo os resultados, as análises mostraram eficiência na troca iônica destes géis, sendo o melhor com condutividade de $2,90 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, mostraram também, boa transparência e homogeneidade, comparados à outros estudos vistos, além de valores de viscosidade que apresentam um equilíbrio entre aglutinação e mobilidade iônica.

Palavras chave: Eletrólitos em Gel; Carboximetilcelulose de Sódio; Condutividade Iônica.

Abstract

KRÜGER, Luana Uszacki. **Ionic Substitution of Sodium for Lithium in Carboxymethylcellulose Gel Electrolytes for Electrochromic Devices**. 2025, 90 f. Doctor's Thesis in Materials Science and Engineering, Postgraduate Program in Materials Science and Engineering - Center for Technological Development, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2025.

The use of energy-saving devices is becoming increasingly common, as they optimize the use of energy resources and reduce waste. The study presented below aimed to develop polymeric electrolyte gels based on sodium carboxymethyl cellulose (NaCMC), with the addition of Li^+ compound salts to enhance ionic conduction, thus demonstrating good electrochemical properties for application in electrochromic or energy-efficient devices. These gels were obtained by dissolving the natural polymer NaCMC in distilled water—two materials considered essential for the production of biodegradable and non-toxic materials. Three components were also added: a plasticizer, a crosslinker, and an ionic salt, which were stirred until a homogeneous polymer gel was formed. The electrolytes were prepared with different concentrations of polymer and Li^+ salt. The samples underwent electrochemical analyses (EIS, VC, and VL), XRD and FTIR characterization, and thermal analyses (DSC and TGA). Viscosity, transmittance, and appearance analyses were also performed, with some analyses performed with weekly differentiation. The results demonstrated efficient ion exchange of these gels, with the best having a conductivity of $2.90 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. They also demonstrated good transparency and homogeneity, compared to other studies, in addition to viscosity values that exhibited a balance between agglutination and ion mobility.

Key words: Gel electrolytes; Sodium carboxymethyl cellulose; Ionic Conductivity.

Lista de Figuras

Figura 1- Representação de um dispositivo eletrocromico.....	24
Figura 2 - Funcionamento do dispositivo eletrocromico a) Descolorido e b) Colorido.....	25
Figura 3 - Diferença entre um monômero de etileno e um polímero de polietileno.	25
Figura 4 - Estrutura química da carboximetilcelulose (CMC).	28
Figura 5 - Elementos pertencentes à família dos metais alcalinos.....	31
Figura 6 - Comparação entre fluídos de alta e baixa viscosidade.....	32
Figura 7 - Representação dos diagramas a) Nyquist e b) Bode.....	34
Figura 8 - Processo de fabricação do eletrólito polimérico em gel.	35
Figura 9 - Dispositivo utilizado para análises eletroquímicas de eletrólitos em gel.	36
Figura 10 - Potenciostato/galvanostato utilizado para medidas de voltametria.....	37
Figura 11 - Representação de difratograma.....	38
Figura 12 - Espectrofotômetro Infravermelho.....	39
Figura 13 - Viscosímetro Brookfield, utilizado para análises de viscosidade. ..	41
Figura 14 - Comparação de aparência entre o eletrólito em gel, amostra 1 e água destilada.....	42
Figura 15 - Relação viscosidade x condutividade.....	43
Figura 16 - Termograma TGA e DTG das amostras 1 (a) e (b); 2 (c) e (d); 8 (e) e (f); 11 (g) e (h).	47
Figura 17 - Análise de TGA para comparação de perda de massa para diferentes eletrólitos, amostras a) 1, b) 2, c) 8 e d) 11.....	48
Figura 18 - Termograma DSC das amostras 1 (a); 2 (b); 8 (c) e 11 (d).	50
Figura 19 - Viscosidades dos eletrólitos poliméricos em gel na 1ª e 4ª semanas de medidas.....	51

Figura 20 - Gráfico de comparação de condutividade iônica entre eletrólitos de diferentes molaridades de Li^+ , para amostras a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6, g) 7, h) 8, i) 9, j) 10 e k) 11.	53
Figura 21 - Troca iônica de Na^+ por Li^+	56
Figura 22 - Condutividade iônica em função do aumento de temperatura para as amostras (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4; (e) 5; (f) 6; (g) 7; (h) 8; (i) 9; (j) 10 e (k) 11... ..	59
Figura 23 - Comparação de condutividade iônica das amostras a) 1ª semana e b) 4ª semana.	60
Figura 24 - Voltametria cíclica para as amostras (a) 1, (b) 2, (c) 8 e (d) 11.	62
Figura 25 - Comparação de diferentes velocidades de varredura para voltametria cíclica.	63
Figura 26 - Voltametria linear com valores de potencial para as amostras a) 1, b) 2, c) 8 e d) 11.	64
Figura 27 - Voltametria linear para as amostras a) 1, b) 2, c) 8 e d) 11, após 4 semanas.....	65
Figura 39 - Espectro DRX amostras (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4; (e) 5; (f) 6; (g) 7; (h) 8; (i) 9; (j) 10 e (k) 11.....	66
Figura 29 - Curvas de transmitância de todas as amostras de eletrólitos e curva de transmitância de H_2O	67
Figura 30 - Medidas de FTIR para as amostras a) 1, b) 2, c) 8 e d) 11.....	69

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Uso de polímeros sintéticos e naturais na eletroquímica.	27
Tabela 2 - Condutividade iônica para GPE à base de CMC.....	30
Tabela 3 - Valores de concentração de Li^+ para cada amostra.....	35
Tabela 4 - Proporções de reagentes adicionados para produção dos eletrólitos.	43
Tabela 5 - Valores de perda de massa.	47
Tabela 6 - Valores de viscosidade das amostras.	52
Tabela 7 - Valores de condutividade iônica para amostras com diferentes concentrações de Li^+	54
Tabela 8 – Comparação de condutividade entre GPE de íon condutor Li^+	56
Tabela 9 - Valores de condutividade para 1ª e 4ª semanas.....	61
Tabela 10 - Valores de comprimentos de onda.....	70

Lista de Abreviaturas

CMC	Carboximetilcelulose
DRX	Difração de Raios - x
DEC	Carbonato de Dimetila
DMC	Carbonato de Dietileno
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG	Derivada Termogravimétrica
EC	Carbonato de Etileno
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EMC	Carbonato de Etil Metil
EP	Eletrólito Polimérico
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
GA	Gluteraldeído
GPE	Eletrólito Polimérico Gel
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
PAM	Poliacrilamida
PAN	Poliacrilonitrila

PC	Carbonato de Propileno
PEG	Polietilenoglicol
PET	Polietileno tereftalato
PVA	Polivinil Álcool
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVdF-co-HFP	Fluoreto de Polivinildeno-co-hexafluoropropileno
RPM	Rotação por Minuto
SHGC	Coeficiente de Ganho de Calor Solar
SPE	Eletrólito Polimérico Sólido
TBP	4-terc-butilpiridina
TG	Goma Tragacanto
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-Vis	Ultravioleta - Visível
VC	Voltametria Cíclica
VL	Voltametria Linear

Lista de Unidades de Medida

a.u	Unidade Astronômica
cm	Centimetro
cm.s ⁻¹	Centimetro por Segundo
cP	Centipoise
°C	Graus Celsius
°C.min ⁻¹	Graus Celsius por Minuto
C.mol ⁻¹	Coulombs por Molécula
g	Gramas
g.mol ⁻¹	Gramas por Molécula
Hz	Hertz
J.K ⁻¹	Joules por Kelvin
J.mol.K ⁻¹	Joules por Molécula Kelvin
K	Kelvin
L	Litro
m ²	MetrosQuadrado
m ² .s ⁻¹	Metro Quadrado por Segundo
ml	Mililitros
mol	Molécula
mol.L ⁻¹	Molécula por Litro
mol.m ⁻²	Molécula por Metro Quadrado

mPa.s	Milipascal Segundo
mV	Milivolts
mV.s ¹	Milivolts por Segundo
mW	Mil Watts
nm	Nanômetro
pm	Picômetro
S.cm ¹	Siemens por centímetro
V	Volts

Lista de Espécies Químicas

COO^-	Carboxilato
COOH	Carboxila/ Ácido Carboxílico
CONH_2	Amida
H	Hidrogênio
H^+	Íon de Hidrogênio
H_2O	Água
Li	Lítio
Li^+	Íon de Lítio
LiClO_4	Perclorato de Lítio
MoO_3	Trióxido de Molibdênio
Na	Sódio
Na^+	Íon de Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
NH_2	Amina
OH	Hidróxido
SO_3^-	Sulfonato
V_2O_5	Pentóxido de Vanádio
VO_2	Dióxido de Vanádio
WO_3	Trióxido de Tungstênio

Lista de Símbolos

σ	Condutividade
e^-	Elétron
$^\circ$	Graus
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
$ Z $	Módulo da impedância
Ω	Ohm
λ	Lambda
π	Pi
μ	Mobilidade
η	Viscosidade
θ	Teta

Sumário

1. Introdução.....	20
2. Objetivos.....	22
2.1. Objetivo geral.....	22
2.2. Objetivos Específicos.....	22
3. Revisão bibliográfica	23
3.1. Dispositivos eletrocromicos.....	23
3.2 Polímeros.....	25
3.2.1 Polímeros Sintéticos e Naturais.....	26
3.2.2 Carboximetilcelulose.....	27
3.3 Eletrólitos	28
3.3.1 Eletrólitos Poliméricos em gel (GPE).....	29
3.3.1.1. O Uso de Plastificantes	30
3.3.1.2. O Uso de sais	30
3.3.1.3. Reticulantes	32
3.3.2 Viscosidade	32
3.3.3 Condutividade Iônica	33
3.3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	33
4. Materiais e Métodos	34
4.1 Preparação do gel de carboximetilcelulose	34
4.2 Caracterizações dos Géis	36
4.2.1 Medidas Eletroquímicas	36
4.2.1.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	36
4.2.1.2 Voltametria Cíclica.....	36
4.2.1.3 Voltametria linear.....	37
4.2.2 Análises Morfológicas.....	37

4.2.2.1	Difração de Raios-x	37
4.2.3	Análises Estruturais	38
4.2.3.1	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	38
4.2.4	Análises Térmicas	39
4.2.4.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	39
4.2.4.2	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	39
4.2.5	Análise Reológica	40
4.2.5.1	Viscosidade	40
4.2.6	Análises Ópticas	41
4.2.6.1	Espectroscopia Uv-vis	41
5.	Resultados.....	42
5.1	Análise Visual	42
5.2	Estudo Prévio da Condutividade Iônica em Relação a Quantidade de Polímero.....	42
5.3	Termogravimetria (TGA) e Derivada Termogravimétrica (DTG)	45
5.4	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	48
5.5	Viscosidade.....	50
5.6	Estudos Eletroquímicos	52
5.6.1	Condutividade Iônica em Eletrólitos à Partir da Adição de Sal	52
5.6.2	Estudo de Condutividade Iônica com Variação de Temperatura	57
5.6.3	Condutividade Iônica em Relação ao Tempo	59
1.	Fonte – Próprio autor, 2025.	61
5.6.4	Voltametria Cíclica (VC)	61
5.6.5	Voltametria Linear (VL).....	63
5.7	Difração de Raios-x	65
5.8	Medidas de Transmitância (Espectroscopia UV – Vis)	66

5.9 Espectroscopia na região do Infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	68
6. Conclusão.....	71
7. Referências.....	72
I. Anexo	83
II. Anexo	89

1. Introdução

A luta pela sustentabilidade é um termo usado para se referir ao conjunto de esforços, ações e estratégias que buscam equilibrar o desenvolvimento humano (econômico, social, tecnológico) com a preservação do meio ambiente.

O enfoque em pesquisas com biopolímeros, ou seja, aqueles polímeros que também são considerados biodegradáveis, têm sido cada vez maior nos dias de hoje, o uso destes, ao invés de polímeros sintéticos, fazem parte da procura por preservação. Paralelamente, outras pesquisas, provam que fontes renováveis de recursos energéticos são boas opções de uso, também para preservação. Com isto, a junção dos dois campos de pesquisa como o estudo destes biopolímeros e a procura por fontes de energia renovável, centraliza o foco no desenvolvimento de dispositivos que ajudem ambas as áreas e que também façam parte da luta pela sustentabilidade (Nascimento, 2012).

A produção de dispositivos de eficiência energética é fundamental em um contexto global, que busca promover a sustentabilidade, reduzir custos e aliviar os impactos ambientais do consumo excessivo de energia, pois, estes dispositivos têm a capacidade de executar uma dada tarefa utilizando a menor quantidade possível de energia (Duflou; Herrmann; Kara, 2019).

Alguns exemplos de dispositivos de eficiência energética estão nos eletroquímicos, como: baterias recarregáveis de lítio, supercapacitores, células de combustível, sensores, células solares fotovoltaicas e dispositivos eletrocromáticos (Colherinhas; Malaspina; Fileti, 2018; Konwar et al., 2023; Xu et al., 2022). Já considerando os exemplos citados, todos apresentam um ponto em comum, a utilização de eletrólitos para que se tenham seu funcionamento de corrente elétrica.

Eletrólitos, que normalmente são vistos em solução aquosa, também podem ser desenvolvidos em estado sólido através da utilização de biopolímeros, estes desempenham um papel importante no avanço dos dispositivos eletroquímicos de conversão e armazenamento de energia (Noor; Isa, 2019), devido ao baixo custo, biodegradabilidade e abundância desses materiais naturais.

Já os eletrólitos no estado gel são, também, uma alternativa viável para substituição, assim como citam estudos feitos por Cevik et al., 2025. Pois estes estão entre, os eletrólitos em solução aquosa, que podem causar acidentes

como vazamento em um dispositivo, e os eletrólitos sólidos, que podem causar através do seu estado físico menor transição de íons. Portanto, os géis podem possibilitar melhor estabilidade e capacidade de vedação, diminuindo a ocorrência de vazamentos. Além disso, os géis apresentam alta condutividade iônica e excelente contato interfacial entre eletrodo-eletrólito (Ileperuma, 2013).

A utilização de biopolímeros, para produção de eletrólitos, mostra-se uma opção interessante e viável devido excelente desempenho, incluindo boas propriedades químicas e físicas, boa condutividade iônica, boa estabilidade térmica e eletroquímica (Shamsudin et al., 2015). A literatura já reporta alguns polímeros naturais utilizados, tais como, ágar (Selvalakshmi et al., 2017; Vandeginste; Wang, 2024), gelatina (Pawlicka; Vieira; Sabadini, 2013; Landi et al., 2022), quitosana (Alias; Chee; Mohamad, 2017; Xu et al., 2024), lignina (Almenara et al., 2023; Shabanov et al., 2021), pectina (Mendes et al., 2017; Muthukrishnan et al., 2019; Vijaya et al., 2017) e derivados da celulose (Samsudin; Saadiah, 2018; Zhong et al., 2023).

Um potencial aspirante para atuar como polímero hospedeiro para fabricação de eletrólitos géis é a carboximetilcelulose (CMC) por ser de baixo custo, atóxico, biodegradável e abundante na natureza (Samsudin; Saadiah, 2018). Além disto, a estrutura da CMC é considerada flexível por possuir grupos moleculares funcionais como hidroxila ($-OH$) e carboxilato ($-COO^-$), que podem ser ligados facilmente a outros grupos (Akhlaq et al., 2023).

Portanto, no presente trabalho o objetivo deste é o estudo e o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos géis à base de NaCMC, com adição de sais compostos de Li^+ para potencialização da condução iônica. Foram feitas caracterizações eletroquímicas, estruturais, térmicas e de viscosidade, com o intuito de que seus resultados apresentassem boas propriedades eletroquímicas para a avaliação de sua possível aplicação em dispositivos eletrocromáticos.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é a preparação de eletrólitos poliméricos em gel à base de NaCMC, e promover a troca iônica dos íons de Na^+ por íons de Li^+ , para aprimorar a condutividade. Sendo estes géis, transparentes e com diferentes quantidades de sal, com procedimentos de baixo custo e materiais atóxicos, para assim, ter análise de viabilidade, qualidade e aplicação em dispositivos eletrocrômicos.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparação dos eletrólitos géis e estudo do efeito da variação de polímero e sal iônico na condutividade e aparência da produção dos eletrólitos.
- Utilização de caracterização eletroquímica como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para o estudo da condutividade, através da variação de concentração iônica e temperatura de análise.
- Análise de resistência de potencial com a variação de concentração iônica, feitos por voltametria cíclica (VC) e linear (VL).
- Utilização de caracterizações térmicas como análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), para estudo de degradação térmica.
- Utilização de difração de raios-X (DRX) para estudo de mudanças morfológicas.
- Utilização de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para estudo de mudanças estruturais.
- Utilização de caracterização reológica para o estudo de viscosidade.
- Utilização de espectroscopia UV-Vis para o estudo de passagem de luz e transparência.
- Estudo de mudança nas características e estabilidade dos géis a longo prazo.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Dispositivos eletrocromicos

Um material eletrocromico é aquele conhecido pela sua habilidade reversível de mudança de cor, ou seja, alteração das propriedades ópticas a partir da inserção e extração de carga elétrica, este pode ser um material inorgânico, orgânico e materiais dopados (Granqvist, 2014; Mortimer, 2011). Porém os mais utilizados são os óxidos de metais de transição como, por exemplo, trióxido de molibdênio (MoO_3), pentóxido de vanádio (V_2O_5), trióxido de tungstênio (WO_3), entre outros (Agnihotri; Varghese; M, 2021).

Já o dispositivo eletrocromico, por sua vez, é um sistema constituído por várias camadas sobrepostas, geralmente são cinco (Granqvist, 2005) como mostra a figura 1, sendo que entre estas cinco camadas, duas são compostas por materiais eletrocromicos.

A composição assume uma ordem, onde nas extremidades fica o substrato, este pode ser vidro ou polietileno tereftalato (PET), recoberto por uma camada condutora, podendo ser óxido de estanho dopado com flúor (FTO) ou óxido de estanho dopado com índio (ITO) e sobre este substrato é depositado o filme eletrocromico, o qual é responsável pelo mecanismo de mudança de coloração (Mortimer; Rosseinsky; Monk, 2015). Entre ambas as camadas de filme eletrocromico (eletrodo e contra eletrodo) está o eletrólito, que pode estar em estado sólido, líquido ou em gel, e por fim, o contra eletrodo. O dispositivo eletrocromico baseado em óxidos metálicos de transição apresenta, geralmente, uma arquitetura semelhante à de uma bateria, por conter um polo positivo e um negativo (Armand; Tarascon, 2008).

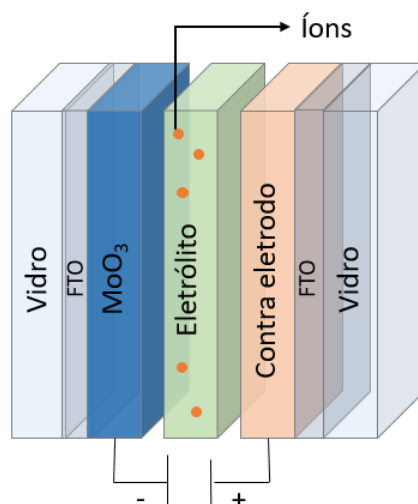
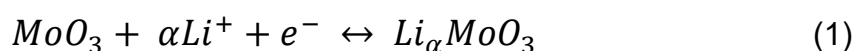


Figura 1- Representação de um dispositivo eletrocromico.

Fonte - Próprio autor, 2024.

Para que ocorra o funcionamento do dispositivo eletrocromico, a camada de eletrólito é de grande importância, pois deve conter na camada central (eletrólito) íons que contenham pequeno raio atômico, geralmente os mais utilizados são H^+ , Na^+ ou Li^+ como é retratado neste trabalho, estes íons são intercalados simultaneamente a elétrons na camada do filme fino (eletrodo) causando a mudança de cor do material (Hočevár Opara Krašovec, 2019).

Já o contra eletrodo é a camada do dispositivo responsável por desempenhar um fluxo de corrente no processo de intercalação/desintercalação dos íons (Mondal et al., 2019). A seguir, consta a equação 1 que representa o processo eletrocromico reversível de inserção de íons e elétrons para um filme eletrocromico de óxido de molibdênio, utilizando um eletrólito que contenha íons de lítio.



Estes dispositivos são conhecidos por seu uso como uma alternativa para economia de energia (Atak; Duyar Coşkun, 2018), pois no estado descolorido (Figura 2a), dependendo do material utilizado, o dispositivo permite a passagem de luz e calor como um vidro comum. Enquanto, no estado colorido o dispositivo diminui a transmissão de calor e luz através da janela (Figura 2b) (Yang et al., 2025) podendo assim reduzir o uso de aparelhos de ar-condicionado no verão, por exemplo, e assim tendo redução no consumo de energia.

Estudos recentes, feitos por Yuan et al., 2022, de dispositivos construídos com WO_3 e VO_2 , mostram variações de transmitância de luz de 60% para 0,9% e o coeficiente de ganho de calor solar (SHGC) cai de 0,43 para 0,13, em um dispositivo desligado/ligado.

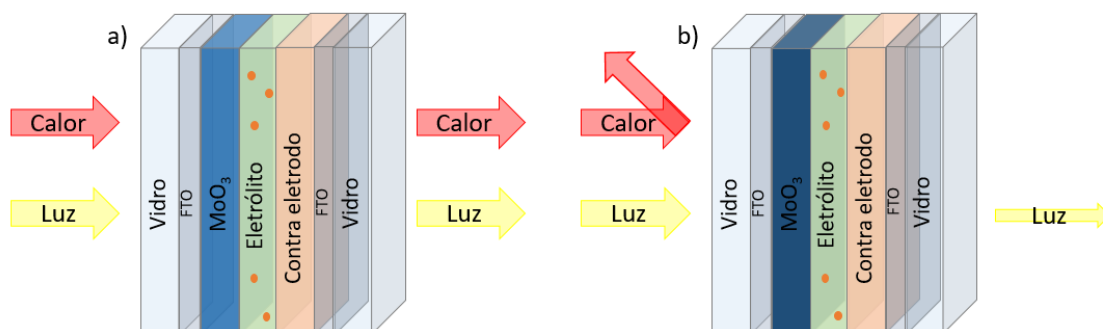


Figura 2 - Funcionamento do dispositivo eletocrômico a) Descolorido e b) Colorido.

Fonte - Próprio autor, 2024.

3.2 Polímeros

Os polímeros são descritos cientificamente como macromoléculas formadas pela repetição de unidades estruturais denominadas monômeros e estes monômeros são conectados por ligações covalentes (Young; Lovell, 2011).

A capacidade dos monômeros de sustentar a estrutura e o grau de polimerização, confere aos polímeros uma ampla diversidade de aplicações, pois eles podem estar em materiais plásticos, fibras, eletrônicos e biomateriais, por exemplo.

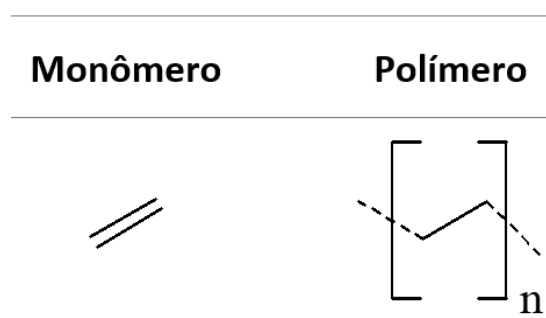


Figura 3 - Diferença entre um monômero de etileno e um polímero de polietileno.

Fonte - (Raquel Oshio, 2020).

3.2.1 Polímeros Sintéticos e Naturais

Os polímeros podem ser classificados como sintéticos ou naturais. Em geral, são mais comumente usados os sintéticos, aqueles que derivam do petróleo, para produção de SPE, alguns destes incluem fluoreto de polivinilideno-co-hexafluoropropileno (PVdF-co-HFP), poliacrilonitrila (PAN), nylon, polietileno, teflon e poli(cloreto de vinila) (PVC) (Yasmin et al., 2015), porém o uso destes pode resultar em poluição ambiental, pois o tempo para sua degradação é extremamente longo fazendo com que estes acumulem em mares e solos (Baharun et al., 2019).

Levando em consideração os problemas ambientais causados por polímeros sintéticos, cada vez mais cresce o interesse nos polímeros naturais, ou biopolímeros como também são conhecidos, estes são constituídos das substâncias obtidas de matéria viva, ou seja, substâncias renováveis e por isso também são conhecidos como compósitos verdes (Aaliya; Sunooj; Lackner, 2021). Basicamente são biodegradáveis, existem em grande quantidade na natureza e boa parte possuem baixo custo (Andrade; Raphael; Pawlicka, 2009).

Os biopolímeros podem ser divididos em três tipos conforme sua produção, são estes os polissacarídeos, compostos de monossacarídeos que são ligados por ligações glicosídicas (quitina, quitosana, alginato, amido, pectina); as proteínas, moléculas biológicas compostas por um ou mais resíduos de aminoácidos de cadeia longa, (colágeno, gelatina, seda) e biopolímeros microbianos (poli(ácido láctico), poli(ácido γ -glutâmico), polihidroxilalcanoatos, dextrano (Aaliya; Sunooj; Lackner, 2021). Entre estes a CMC é considerada uma boa escolha pois tem boas propriedades de formação de filme e é de fácil reciclagem (Zhu et al., 2015).

A maioria destes polímeros, tanto os sintéticos quanto os naturais podem ser utilizados na produção de materiais para dispositivos eletroquímicos, como mostra a tabela 1. Possuem grupos funcionais ativos e baixo custo.

Tabela 1 - Uso de polímeros sintéticos e naturais na eletroquímica.

Polímero	Origem	Grupos funcionais	Aplicações
NaCMC	Natural	-OH, -COO ⁻	SPE e baterias
Quitosana	Natural	-NH ₂ , -OH	Supercapacitores e DSSC
Pectina	Natural	-COOH, -OH	GPE
Ágar	Natural	-OH, -SO ₃ ⁻	Sensores
Gelatina	Natural	-COOH, -NH ₂	SPE e dispositivos ópticos
PVA	Sintético	-OH	Baterias e sensores
PAM	Sintético	-CONH ₂	GPE
PEG	Sintético	-OH	Baterias e DSSC

Fonte - (Alias; Chee; Mohamad, 2017; Chen et al., 2022; Cholant et al., 2020; Ma et al., 2024; Pasini Cabello et al., 2017; Pawlicka; Vieira; Sabadini, 2013; Raphael et al., 2010; Rayung et al., 2020; Shetty; Ismayil; Noor, 2021).

3.2.2 Carboximetilcelulose

Um material aspirante, atualmente, para operar como polímero hospedeiro para eletrólitos em gel é a carboximetilcelulose (CMC), sendo este biopolímero de baixo custo, atóxico, biodegradável e abundante na natureza (Baharun et al., 2019). O CMC é um polissacarídeo derivado da celulose, e se destaca por ser solúvel em água e por apresentar possibilidades de modificações em sua estrutura química, devido a presença de grupos funcionais reativos na cadeia como -OH e -COOH (figura 4), que podem ser modificadas em materiais condutores por meio da mistura com outros biopolímeros, polímeros sintéticos, sais, ácidos, entre outros (Akhlaiq et al., 2023). Novas ligações permitem a obtenção de novas propriedades físico-químicas e ampliação da sua aplicabilidade, como aglutinante ou espessante em produtos farmacêuticos, alimentícios, têxteis, cerâmicos e pesquisas eletroquímicas (Rasali; Samsudin, 2018; Zhu et al., 2015).

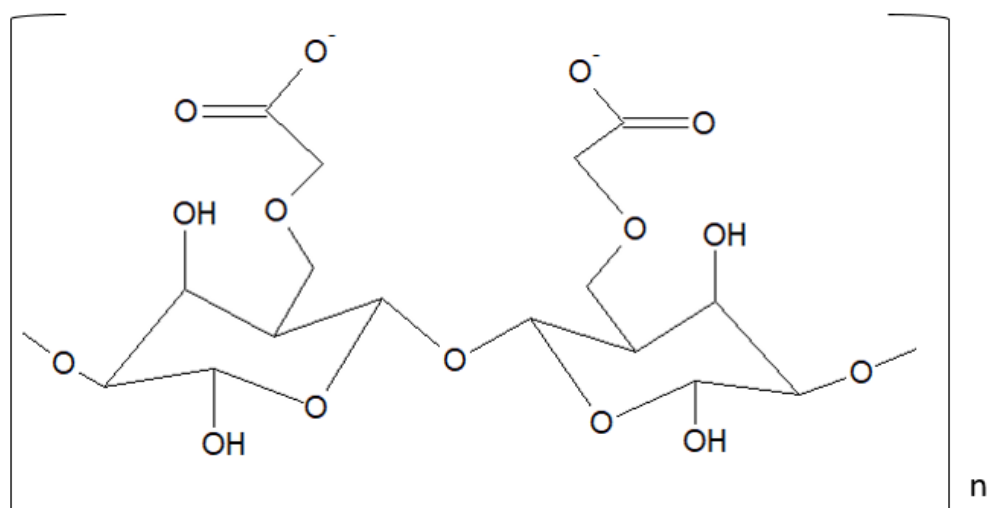


Figura 4 - Estrutura química da carboximetilcelulose (CMC).

Fonte - (Samsudin; Saadiah, 2018).

Apesar de todos os proveitos da CMC esta apresenta uma desvantagem, sendo utilizada em dispositivos eletroquímicos como SPE pode apresentar baixa condutividade iônica, valores que podem variar de 10^{-6} a 10^{-8} S.cm⁻¹, isto devido ao movimento fragmentado que limita a cadeia do polímero (Samsudin; Saadiah, 2018). Portanto, são utilizadas as opções de modificação como abordagens para melhorar o desempenho de condução iônica, principalmente, a adição de sal (Rayung et al., 2020). De acordo com Samsudin (2018), a adição de sal é a forma mais simples e eficaz de melhorar a condutividade dos eletrólitos, e com isto, a facilidade de encontrar carboximetilcelulose já com sódio (NaCMC) no mercado é maior, que basicamente é a ligação dos íons Na⁺ no polímero.

3.3 Eletrólitos

Em geral, eletrólito é o componente que funciona como um condutor iônico fundamental entre dois eletrodos, deve fornecer corrente iônica e isolar a transferência de elétrons para que ocorram reações de oxirredução em um dispositivo (Li et al., 2020). Com esta função os eletrólitos acabam tendo aplicação em mecanismos como células fotovoltaicas, janelas inteligentes, músculos artificiais, baterias e capacitores (Andrade; Raphael; Pawlicka, 2009).

A maioria dos eletrólitos conhecidos estão em estado líquido, pois estes são capazes de transportar cargas com mais rapidez e facilidade (Li et al., 2020), alta estabilidade mecânica e estabilidade eletroquímica em uma janela de

potencial (Balboni et al., 2018). Porém estes líquidos também podem fornecer desvantagens como vazamento e curto-circuito em um dispositivo, além de, solventes inflamáveis e tóxicos (Akhlaiq et al., 2023). Com isto, a utilização dos eletrólitos poliméricos têm sido cada vez mais adotada, podendo estes serem representados por sólidos (SPE), que são livres de solventes e por isso com baixa condutividade, ou em gel (GPE) que são desenvolvidos à base de polímeros baratos, como é o caso da gelatina e polivinil álcool (PVA) (Baharun et al., 2019; Wang; Wang; Jan, 2017).

3.3.1 Eletrólitos Poliméricos em gel (GPE)

Os eletrólitos em gel são, basicamente, sistemas híbridos compostos por uma matriz polimérica (natural ou sintética) que imobiliza um eletrólito líquido ou sal dissolvido, mantendo boa condutividade iônica e estabilidade mecânica (Scrosati; Garche, 2010). Resumidamente, são feitos através da adição de um sal solúvel à uma matriz polimérica e de um plastificante para tornar o composto estável, tornando este com propriedades adesivas e difusivas, além de uma condutividade iônica mais alta do que a de um sólido (Wang; Wang; Jan, 2017).

Pesquisas mostram que por serem considerados sistemas híbridos, os géis eletrolíticos combinam propriedades de soluções e sólidos poliméricos, sendo classificados também como eletrólitos poliméricos gelificados, não como simples soluções. Com isto, os valores de viscosidade dos géis podem variar dependendo de soluto, solvente e outros componentes utilizados, porém em geral, valores de viscosidade utilizando CMC, por exemplo, podem ficar entre 1000 e 20000 mPa.s (Gray, 1991; Sakajiri; Inoue, 2023).

Alguns exemplos de géis já estudados são os de Puguan et al., 2016 que fizeram um GPE com matriz em fluoreto de polivinilideno-co-hexafluoropropileno, o qual obteve boa transmitância e condutividade de $1,78 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, se mostrando promissor para utilização em um dispositivo eletrocromico, e Cardoso et al., 2014 que fizeram um GPE com matriz em polioxietileno, com condutividade de $4,30 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

Os GPEs, em geral, combinam as vantagens dos eletrólitos líquidos como alta condutividade, transparência e maleabilidade, com a segurança,

versatilidade e estabilidade dos eletrólitos sólidos (Nguyen; Pham-Truong, 2024).

3.3.1.1. O Uso de Plastificantes

Apesar das informações já citadas, ainda se tem pouco estudo sobre CMC na forma gel e para os diferentes tipos de sais e plastificantes. A explicação para a adição dos plastificantes na produção dos eletrólitos poliméricos, é para aumentar sua flexibilidade, diminuir a rigidez e melhorar a processabilidade, com isto, a tendência é causar uma maior interação entre íons e melhorar o teor amorfo da matriz polimérica modificando, assim, sua aparência (Rasali; Samsudin, 2018).

Entre os plastificantes mais conhecidos, podem ser citados carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), polietilenoglicol (PEG) e glicerol, estes são de fácil acesso pois estão comercialmente disponíveis em grande quantidade (Rasali; Samsudin, 2018). Alguns estudos já feitos com a associação de plastificante e sal à matriz do eletrólito polimérico (EP) já comprovam a sua melhoria. A tabela 2 apresenta valores de condutividade iônica para alguns eletrólitos a base de CMC com adição de sal e plastificante.

Tabela 2 - Condutividade iônica para GPE à base de CMC.

Eletrólito	σ (S.cm ⁻¹)	Referência
CMC- LiClO ₄ -PC	4.7 x 10 ⁻²	(Kiristi et al., 2014)
CMC-LiPF ₆ -EC/DMC/DEC	4.8 x 10 ⁻⁴	(Zhu et al., 2015)
CMC/PEO-NaI-I ₂ -MPII- TBP	2.5 x 10 ⁻³	(Bella; Nair; Gerbaldi, 2013)

3.3.1.2. O Uso de sais

Com os diferentes estudos sobre eletrólitos existentes, hoje em dia pode-se considerar necessária a utilização de sais, estes ao serem adicionados à composição de um eletrólito acabam sendo fornecedores de íons para a migração eletroquímica. Além disso, substituem prótons já conhecidos como H⁺,

que apesar de um bom condutor e de baixo custo comercial, muitas vezes provém de soluções ácidas não adequadas ao material trabalhado e geralmente, se utilizado em dispositivos eletrolíticos, têm uma faixa de estabilidade de voltagem menor que eletrólitos de lítio (Gao; Lian, 2014).

Uma alternativa viável para estes sais são os compostos de Na^+ (Moreno et al., 2014), pois apresentam menor preço comercial e maior abundância na natureza, além do mais é esperado comportamento semelhante ao do Li^+ já que estes estão no mesmo grupo da tabela periódica (Siva Kumar et al., 2006).

Porém a utilização dos sais compostos por Li^+ , em geral, mostram melhores resultados eletroquímicos, e com isso, estes sais são os utilizados para produção de dispositivos que necessitam de alta resistência, estabilidade e durabilidade, como é o caso das baterias recarregáveis de lítio, por exemplo (Siva Kumar et al., 2006).

Estudos feitos por Shetty; Ismayil; Noor, 2021, mostram que a adição de NaClO_4 a NaCMC aumentou a condutividade iônica dos SPE de $8,32 \times 10^{-6}$ para $1,11 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ e os feitos por Zhu et al., 2015, mostram que a adição de LiFePO_4 a NaCMC aumentou a condutividade iônica dos GPE $2,6 \times 10^{-5}$ para $4,8 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, ambos tendo resultados promissores com íons da família 1A (figura 5).

Figura 5 mostra a Tabela Periódica dos Elementos Químicos. Uma seta aponta para o Grupo 1A, que contém os metais alcalinos. Os elementos desta família são: Lítio (Li), Sódio (Na), Potássio (K), Rubídio (Rb), Césio (Cs), Frâncio (Fr), Sécúrio (Sc), Itérbio (Yb) e Lúrio (Lu).

Figura 5 - Elementos pertencentes à família dos metais alcalinos.

Fonte - (Toda Matéria, 2025) - Adaptado.

3.3.1.3. Reticulantes

Os agentes de reticulação são moléculas multifuncionais que contêm grupos reativos capazes de formar ligações covalentes entre cadeias poliméricas (Young; Lovell, 2011). A utilização destes agentes é comumente utilizada na produção de eletrólitos poliméricos, pois, a sua adição torna as ligações mais resistentes, e com isto, melhora de estabilidade mecânica, aumento de rigidez e resistência a deformação, redução de cristalização e aumento da estabilidade térmica (Peppas et al., 2000). Alguns dos reticulantes mais utilizados para produção de eletrólitos são ácido cítrico, goma xantana e formaldeído (Hadam et al., 2022).

3.3.2 Viscosidade

A viscosidade é, basicamente, uma propriedade física que descreve a resistência de um fluido ao escoamento. Em termos simples, é uma medida de quão "grossa" ou "fina" uma substância é durante seu movimento (Bird; Warren Earl; Lightfoot, 2006).

Fluidos com alta viscosidade, fluem mais lentamente, enquanto fluidos com baixa viscosidade, fluem mais rapidamente, exemplo na figura 6. No caso, de eletrólitos poliméricos em gel que são considerados de alta viscosidade, a propriedade é crucial para a interpretação no transporte iônico, e assim, para desvendar a performance eletroquímica que este eletrólito cumpre caso seja posto em algum dispositivo como baterias ou supercapacitores (Xu, 2014).

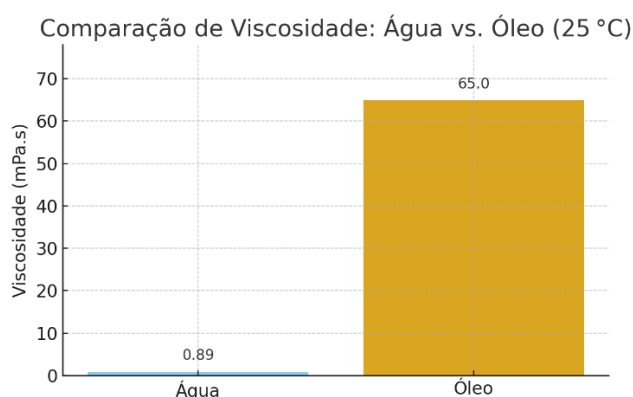


Figura 6 - Comparação entre fluídos de alta e baixa viscosidade.

Fonte - Próprio autor, 2025.

3.3.3 Condutividade Iônica

A condutividade iônica é um parâmetro utilizado no estudo de eletrólitos, pois este é que define a capacidade de transporte de íons e está diretamente relacionada ao desempenho de dispositivos eletroquímicos como baterias de lítio, supercapacitores e células eletrolíticas (Armand; Tarascon, 2008).

3.3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Uma das principais características a serem analisadas quando se é tratado de eletrólitos é a condutividade destes. Para serem obtidos os resultados de condutividade são necessárias as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), este método estuda a resposta do sistema à aplicação de um sinal de pequena amplitude (Conway; Bockris; White, 2002).

Medidas de impedância medem a relação entre a corrente e a diferença de potencial aplicada no domínio da frequência, e podem ser feitas através de dois modos, corrente contínua ou alternada. No caso de medidas em eletrólitos poliméricos a mais comumente utilizada é a corrente alternada, nesta um potencial é fixado e a resistência é obtida em função da frequência. A partir das medidas de EIE, também podem-se ser obtidas propriedades físicas como, por exemplo, o coeficiente de difusão dos íons (Ciucci, 2019).

Portanto para uma resposta mais objetiva, pode-se definir que a impedância é uma ação conjunta das resistências ao fluxo de elétrons ou de corrente iônica, oferecidas pelos resistores, capacitores e indutores à passagem de uma corrente alternada (Lima, 2016).

Para a análise de um sistema ainda desconhecido, é necessária a plotagem de gráficos que apresentem múltiplas frequências. Os gráficos mais utilizados para a análise de eletrólitos poliméricos são os de Bode e os de Nyquist (figura 7), no diagrama de Nyquist, se tem um plano de impedância complexa, a componente imaginária negativa da impedância (Z'') versus a componente real da impedância (Z'), e que cada ponto representa uma dada frequência, já no de Bode, o módulo da impedância é dado em função da frequência ou do ângulo de fase em função da frequência (Barsukov, Y., Mcdonald, 2012).

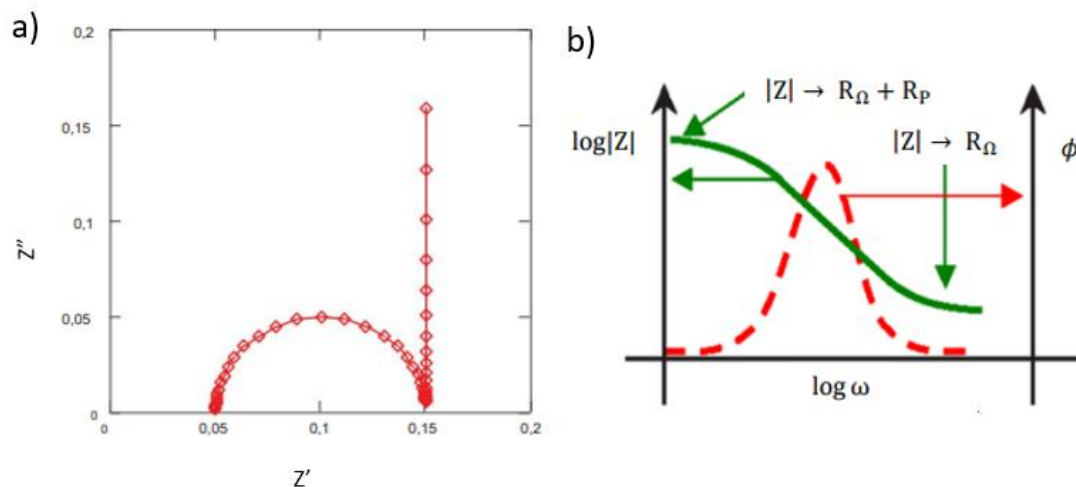


Figura 7 - Representação dos diagramas a) Nyquist e b) Bode.

Fonte - (Barsukov, Y., Mcdonald, 2012; Lima, 2016).

4. Materiais e Métodos

4.1 Preparação do gel de carboximetilcelulose

O procedimento de preparo do eletrólito de gel (figura 8) inicia-se através da inserção de 0,3 g de carboximetilcelulose de sódio (NaCMC) (93 – 95%, Synth) a 20 ml de água destilada, este fica sob agitação magnética, por cerca de 30 minutos à temperatura de 60 °C, até a total dissolução e homogeneização do polímero, formando assim uma solução viscosa. Logo após, são adicionados à solução polimérica 5 ml de polietilenoglicol 400 (PEG 400) ($\geq 99\%$, Synth), que também fica sob agitação magnética até total homogeneização. E por fim, é adicionado a este gel o agente reticulante, 0,6 ml de glutaraldeído (GA) ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich). Toda essa solução foi novamente agitada para homogeneização completa. Ao término desta etapa já é possível visualizar a formação do gel de eletrólito polimérico e adicionar as diferentes proporções de perclorato de lítio (LiClO_4) ($\geq 99\%$, Dinâmica). Este gel, conforme o resfriamento, tende a ficar mais viscoso.

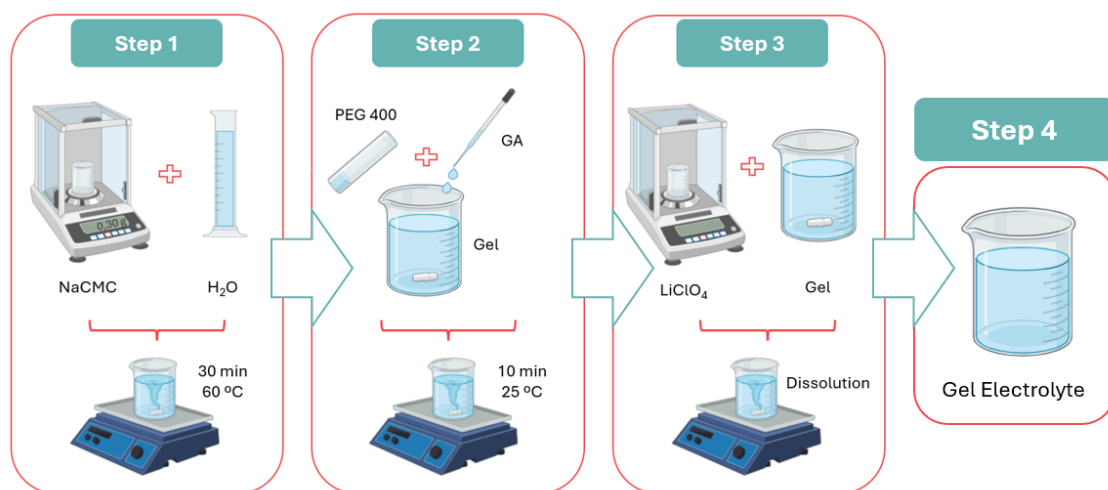


Figura 8 - Processo de fabricação do eletrólito polimérico em gel.

Fonte - Próprio autor, 2025.

As diferentes concentrações do sal LiClO₄ estão presentes na tabela 3.

Tabela 3 - Valores de concentração de Li⁺ para cada amostra.

Amostra	Concentração Li ⁺ (mol.L ⁻¹)
1	0
2	0,1
3	0,2
4	0,3
5	0,4
6	0,5
7	0,6
8	0,7
9	0,8
10	0,9
11	1,0

Fonte: Próprio autor, 2025.

4.2 Caracterizações dos Géis

4.2.1 Medidas Eletroquímicas

4.2.1.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As análises de impedância foram realizadas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais da UFPel, utilizando o potenciostato IVIUM Technologies – Compactstat, acoplado a uma célula eletrolítica de área 1 cm² (figura 9). Os parâmetros utilizados foram, amplitude de 10 mV e intervalo de frequência de 10⁻¹ a 10⁶ Hz.

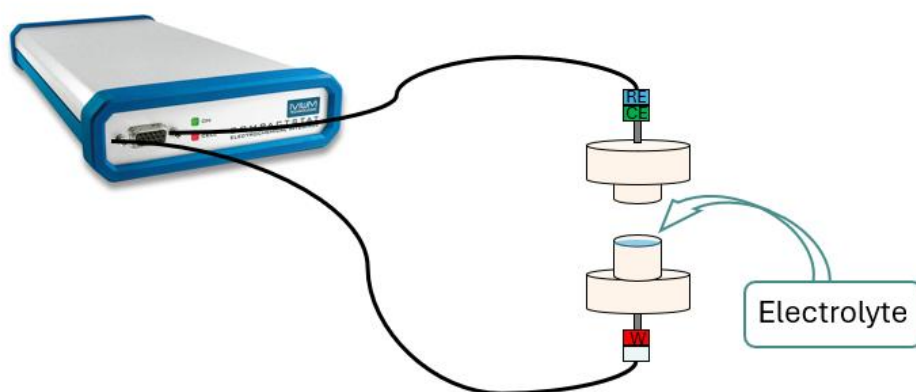


Figura 9 - Dispositivo utilizado para análises eletroquímicas de eletrólitos em gel.

Fonte - (Ivium Technologies, 2025) e próprio autor, 2025.

4.2.1.2 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica utilizada para fazer a análise de processos de oxirredução, com isto, avaliar a cinética de transferência de elétrons, e caracterizar materiais e interfaces eletroquímicas, registrando corrente x potencial (Palagonia et al., 2019). As medidas de VC foram realizadas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais da UFPel, utilizando o potenciostato/galvanostato - Autolab (PGSTAT 302N) (figura 10) acoplado a uma célula eletrolítica de área 1 cm². Os parâmetros utilizados foram 20 mV/s como velocidade de varredura e intervalo de + 1 a -1 V para potencial aplicado.



Figura 10 - Potenciostato/galvanostato utilizado para medidas de voltametria.

Fonte - (Metrohm, 2022).

4.2.1.3 Voltametria linear

A voltametria linear (VL) é uma técnica eletroquímica caracterizada pela aplicação de um potencial que varia linearmente no tempo, enquanto a corrente resultante é monitorada. É utilizada para investigar a janela de estabilidade eletroquímica e os processos de oxirredução em sistemas com eletrólitos poliméricos (Diddens; Heuer, 2019). As medidas de VL foram feitas no mesmo potenciostato/galvanostato - Autolab (PGSTAT 302N) e célula eletrolítica, utilizando velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} e janela de potencial de 0 a 5 V.

4.2.2 Análises Morfológicas

4.2.2.1 Difração de Raios-x

A difração de raios-x é uma técnica que permite a identificação de compostos cristalinos, assim como parâmetros de rede, tamanho de grão e grau de cristalinidade. Esta técnica consiste no bombardeamento da amostra com feixes de raios-x, onde estes interagem com os átomos ordenados em planos cristalinos e são difratados em determinados ângulos, gerando picos de difração correspondentes a planos cristalinos do material (figura 11). Amostras cristalinas apresentam um difratograma com picos, ocorrendo a diminuição do grau de cristalinidade das amostras, ocorre a diminuição e alargamento destes picos. Assim, materiais amorfos exibem curvas ou arcos largos arredondados (Rodrigues, L. C. G., 2012).

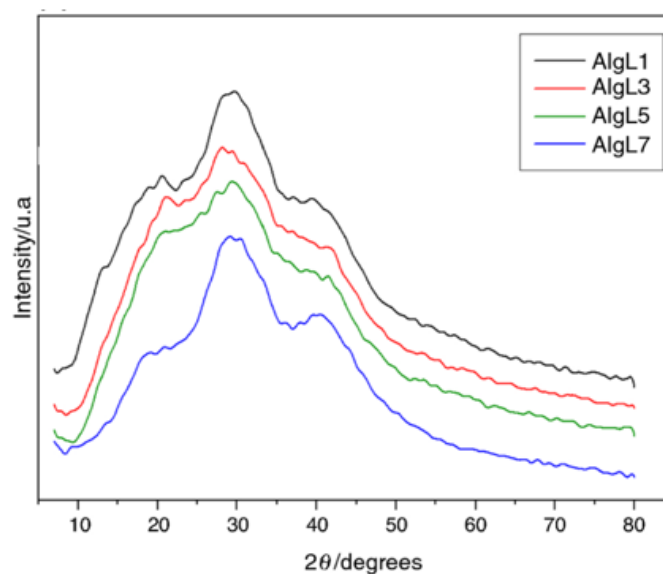


Figura 11 - Representação de difratograma.

Fonte - (De Lira et al., 2021).

Esta técnica foi utilizada para análise de estrutura morfológica do material, o equipamento utilizado para difração foi Rigaku Ultima IV Difratômetro, localizado nas instalações da UNIPAMPA – Bagé, com ângulo de difração de 2 a 70°.

4.2.3 Análises Estruturais

4.2.3.1 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para obtenção de espectros é utilizada a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, esta se baseia na interferência da radiação entre dois feixes para produção do resultado (Lima, 2016). Com isso, o detector do espectrômetro grava um pico de absorção no número de onda específico. Através da análise de bandas foi possível verificar as ligações formadas durante o processo de produção.

As análises de FTIR foram realizados nas instalações da Central Analítica do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA - UFPel), com o equipamento Espectrofotômetro Infravermelho – Shimadzu (figura 12), utilizando intervalo de comprimento de onda de 4000 a 500 cm.



Figura 12 - Espectrofotômetro Infravermelho.

Fonte - (Universidade Federal de Pelotas, 2014).

4.2.4 Análises Térmicas

4.2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é utilizada para avaliar a perda ou ganho de massa, de uma amostra, esta está associada a um processo de transição ou degradação térmica, em função da temperatura e do tempo a qual a amostra é submetida (Rodrigues, L. C. G., 2012).

Assim, a TGA pode ser aplicada para investigação da decomposição térmica de substâncias inorgânicas, orgânicas de baixa massa molecular e de polímeros, a partir de seus pontos de Tonset. Com isto, é possível estabelecer uma faixa de temperatura para saber a resistência do material quando ocorrem mudanças de temperatura.

As análises termogravimétricas foram realizadas nas instalações da Central Analítica do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA - UFPel), em equipamento de análise térmica SHIMADZU DSC-60, utilizando temperatura inicial de 30 °C e temperatura final 500 °C, sob atmosfera de nitrogênio e temperatura de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

4.2.4.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de DSC é realizada para investigação dos eventos termodinâmicos de primeira e segunda ordem. Em polímeros observa-se fenômenos endotérmicos como fusão, perda de massa, dessorção e redução e

os exotérmicos cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação e adsorção (Rodrigues, L. C. G., 2012).

As análises de DSC foram realizadas nas instalações da Central Analítica do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA - UFPel), em equipamento de análise térmica SHIMADZU DSC-60, utilizando temperatura inicial de 30 °C e temperatura final 200 °C, sob atmosfera de nitrogênio e temperatura de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

4.2.5 Análise Reológica

4.2.5.1 Viscosidade

A viscosidade é um dos parâmetros mais utilizados no estudo do comportamento dos materiais poliméricos (Cruz et al., 2008), esta é uma propriedade que caracteriza a mobilidade do segmento da cadeia e é uma medida da resposta dos segmentos da cadeia polimérica a um campo de tensão aplicado. Portanto, a viscosidade pode estar ligada a condutividade iônica, pois estes íons podem mover-se junto ao solvente e assim, dependendo do tamanho da cadeia, esta condutividade ser maior ou menor.

As medidas de viscosidade foram realizadas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais da UFPel, com o viscosímetro Brookfield (figura 13), utilizando spindle LV – 3 a 20 rotações por minuto.

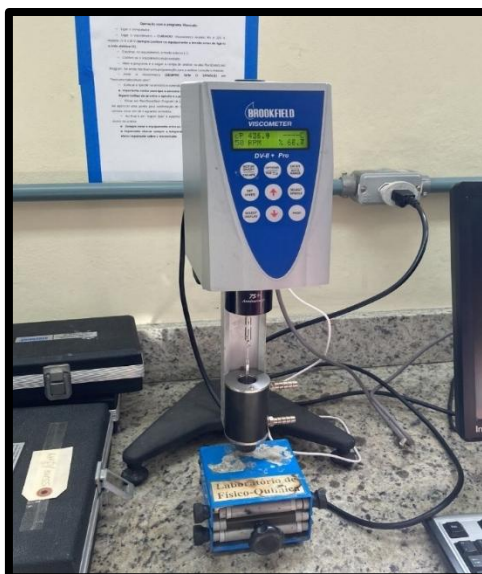


Figura 13 - Viscosímetro Brookfield, utilizado para análises de viscosidade.

Fonte - Próprio autor, 2024.

4.2.6 Análises Ópticas

4.2.6.1 Espectroscopia Uv-vis

A técnica de espectroscopia é utilizada para análise óptica dos géis, através dela, podem ser obtidas informações a respeito do índice de refração, coeficiente de absorção e transmitância baseadas nos estados de coloração/descoloração e transparência do material (Cholant et al., 2020).

As medidas foram feitas utilizando a faixa de comprimento de onda de 200 a 900 nm, sendo focado como ponto fixo $\lambda = 633$ nm, comprimento de onda este que está na área visível a olho nu. Estas análises foram realizadas no espectrofotômetro Agilent Technologies Cary modelo 100, localizado nas instalações do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da UFPel, Campus Capão do Leão.

5. Resultados

5.1 Análise Visual

Os primeiros resultados obtidos através da preparação dos géis, e que puderam ser vistos a olho nu, foram sua aparência (coloração), dissolução e viscosidade. Começando pela aparência destes, foram obtidos géis de alta transparência, esta é comparada com a transparência da água na figura 14, foram apresentados também boa dissolução no solvente (água), homogeneidade e boa maleabilidade.

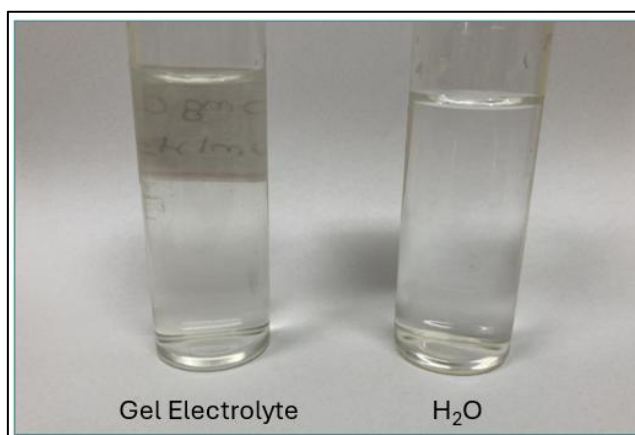


Figura 14 - Comparação de aparência entre o eletrólito em gel, amostra 1 e água destilada.

Fonte - Próprio autor, 2023.

5.2 Estudo Prévio da Condutividade Iônica em Relação a Quantidade de Polímero

Como metodologia adotada para este estudo, foram feitas as produções de eletrólitos em gel com diferentes proporções de NaCMC para obtenção de diferentes viscosidades (figura 15). Porém, com os demais reagentes utilizados em quantidades iguais e mesmo passo-a-passo, descritos no item 4.1, não sendo adicionado LiClO_4 . Foram testadas 4 pesagens diferentes de polímero, estas podem ser vistas na tabela 4.

Tabela 4 - Proporções de reagentes adicionados para produção dos eletrólitos.

NaCMC (g)	PEG 400 (ml)	GA (ml)	H ₂ O (ml)
0,2	5	0,6	20
0,3	5	0,6	20
0,4	5	0,6	20
0,5	5	0,6	20

Fonte - Próprio autor, 2025.

Os valores de condutividade foram calculados através de resultados de medidas de EIE e os de viscosidade através de viscosímetro.

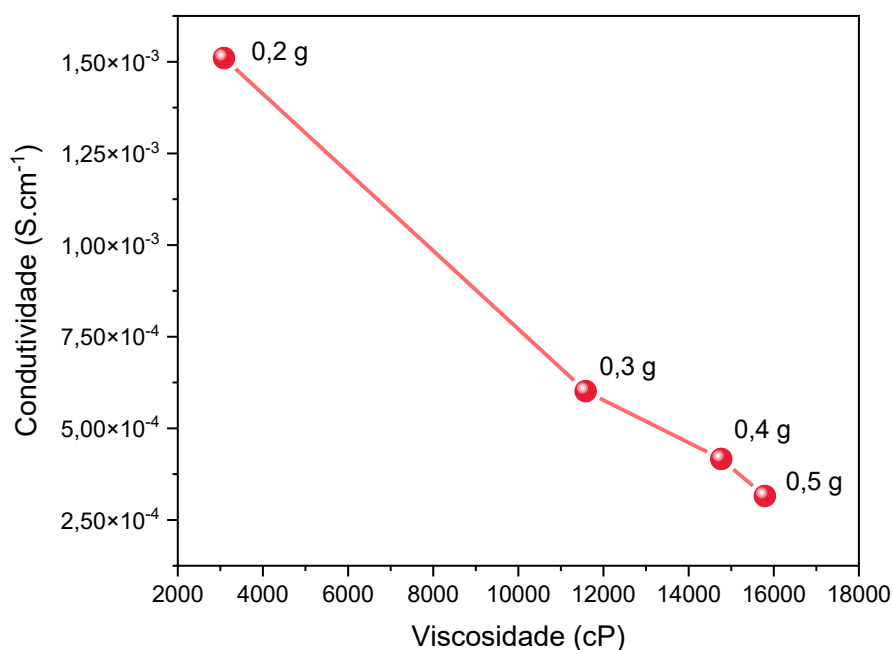


Figura 15 - Relação viscosidade x condutividade.

Fonte - Próprio autor, 2024.

Os dados mostram que conforme o aumento da quantidade, em peso, de NaCMC, torna-se maior a viscosidade do gel e menor sua condutividade iônica para os íons de Na^+ . Esta diferença pode ser explicada através da Primeira Lei de Fick (eq. 2), a qual explica processos difusionais, que basicamente é a mudança de partículas de um meio menos concentrado para um mais concentrado (Tyrrell H. J. V., 1981).

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

Onde J representa o fluxo de massa (mol.m^{-2}), D o coeficiente de difusão ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) e $\frac{dC}{dx}$ é a variação da concentração C (mol.L^{-1}) em relação à distância x (m^2).

Para os íons de Na^+ presentes no eletrólito, o coeficiente de difusão está diretamente relacionado a mobilidade μ , a qual, afeta a condutividade iônica σ . Esta mobilidade iônica μ pode ser vista através da Lei de Nernst-Einstein (eq. 3) (Li et al., 2022).

$$D = \frac{\mu RT}{zF} \quad (3)$$

Sendo R a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J.mol.K}^{-1}$), T temperatura (K), z carga do íon e F constante de Faraday ($96,485 \text{ C.mol}^{-1}$).

Assim, quanto maior a mobilidade iônica, maior a condutividade iônica e difusão, porém, estes são inversamente proporcionais à viscosidade η , e conforme a relação de Stokes-Einstein (eq. 4), em soluções mais viscosas, os íons se movem mais lentamente, reduzindo o coeficiente de difusão e, consequentemente, a condutividade iônica (Harris, 2010).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (4)$$

Sendo K_B a constante de Boltzmann ($1,380649 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), π (3,14) e r raio do íon (pm).

Com isto, quanto maior a quantidade de polímero adicionado à matriz da solução, maior será seu índice de viscosidade tornando esta solução mais espessa, assim, a locomoção dos íons de Na^+ para produção de uma corrente elétrica torna-se cada vez mais difícil.

Este estudo concluiu como melhor opção o gel de 0,3 g de NaCMC, pois este demonstra resistência a escoamento, característica de um gel, e condutividade razoavelmente boa quando comparado aos outros resultados. Sendo também, de viscosidade coerente a de outros géis feitos com CMC como

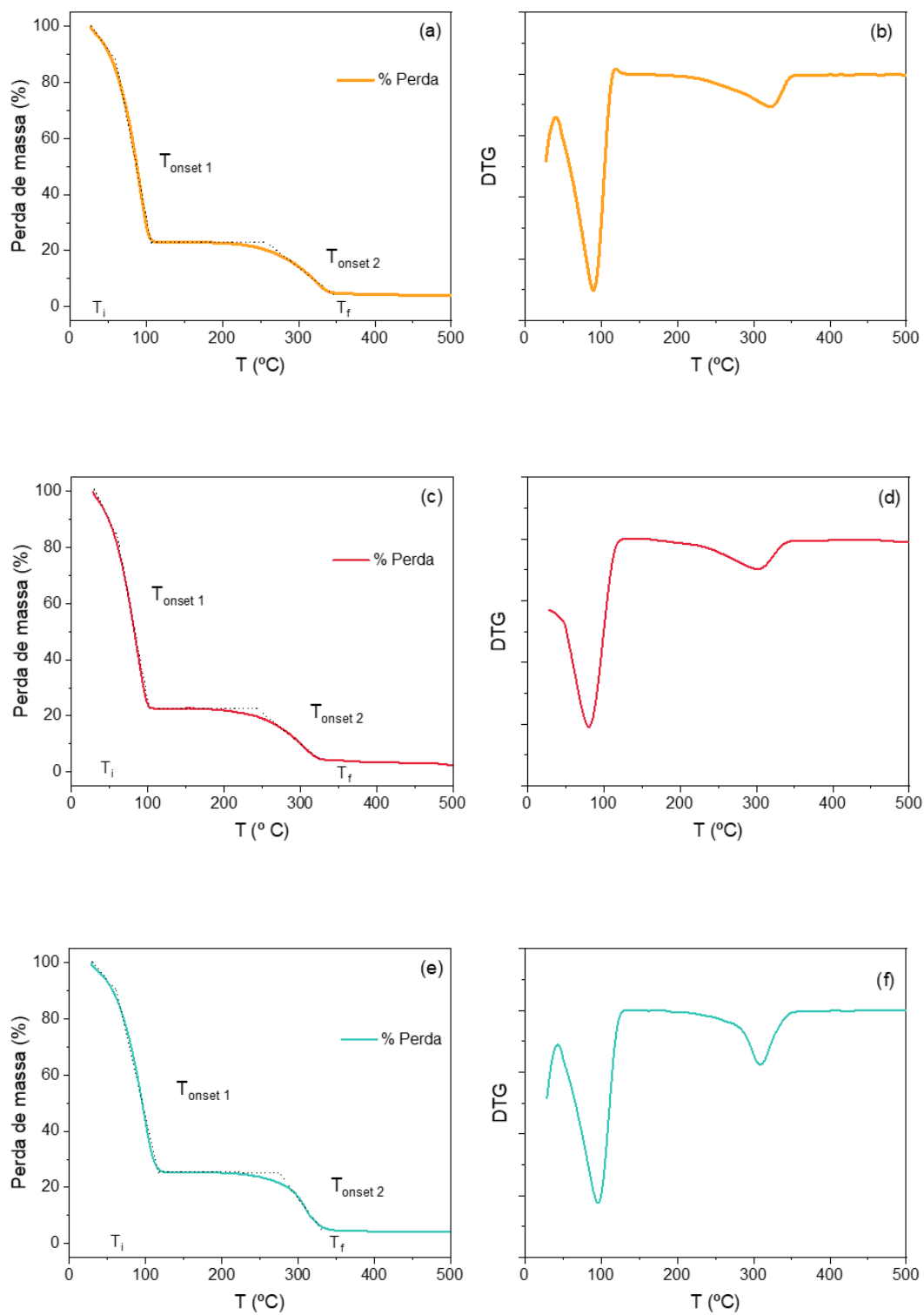
o de (Galek et al., 2021), que obteve 10^4 mPa.s. Portanto, todos os resultados a seguir foram medidos em géis feitos com 0,3 g de NaCMC.

5.3 Termogravimetria (TGA) e Derivada Termogravimétrica (DTG)

As medidas de TGA foram feitas, para identificação da temperatura de Onset nas amostras 1, 2, 8 e 11, por representarem o eletrólito sem íons de Li, o com menor quantidade de íons de Li, o de melhor resultado eletroquímico e o com maior quantidade de íons de Li, respectivamente.

Esta temperatura de Onset representa o ponto onde se dá o início de mudanças detectáveis em uma curva térmica, e assim, causando mudanças no material. Já a DTG, é representada pela primeira derivada da curva TGA em relação à temperatura. Representa, também, a taxa de variação da massa e foi usada para identificar com maior precisão as temperaturas em que ocorreram eventos drásticos de perda de massa.

As medidas termogravimétricas, de todas as amostras partiram da temperatura de 30 °C (T_i). As curvas (figura 16) mostram que a partir do início da análise, e conforme o aumento de temperatura, começou a ocorrer perda de massa em todas as amostras. O efeito de decaimento da primeira curva vista nas amostras representa a temperatura em que se observa a primeira mudança detectável na massa, se deve ao processo de vaporização de materiais de baixa massa molar e início da vaporização da água usada como solvente. Já a segunda curva ($T_{\text{Onset } 1}$) observada nas amostras, se trata da decomposição de resquícios de umidade, impurezas e material orgânico que ainda estavam presentes no eletrólito, até que o mesmo, atingiu ao ponto de temperatura final (T_f), assim, a terceira curva ($T_{\text{Onset } 2}$) representa o resíduo sólido, ficando apenas restos de polímero ressecado (Rani et al., 2016). Os valores medidos através dos gráficos podem ser vistos mais precisamente através da tabela 5.



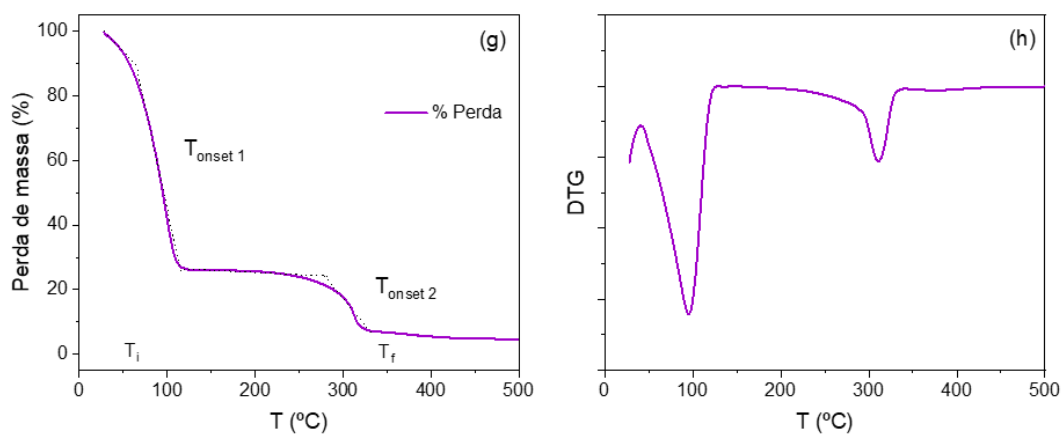


Figura 16 - Termograma TGA e DTG das amostras 1 (a) e (b); 2 (c) e (d); 8 (e) e (f); 11 (g) e (h).

Fonte - Próprio autor, 2025.

Tabela 5 - Valores de perda de massa.

Amostra	Concentração (mol. L ⁻¹ Li ⁺)	Massa inicial (%)	T _{onset 1}		T _{onset 2}		Perda de massa final (ΔM %)
			(°C)	Perda de massa (%)	(°C)	Perda de massa (%)	
1	0,0	100	89,87	76,08	322,10	18,76	94,84
2	0,1	100	80,18	77,40	301,32	18,50	95,90
8	0,7	100	95,46	74,53	308,27	16,99	91,52
11	1,0	100	94,99	73,94	310,41	19,02	92,96

Fonte - Próprio autor, 2025.

Os resultados obtidos mostram que a adição de Li^+ à matriz polimérica do eletrólito, o tornaram um pouco mais resistente quanto a temperatura de deformação, porém sem mudanças bruscas, esta comparação pode ser vista na figura 17. Os valores são compatíveis com comportamentos já vistos em estudos anteriores, onde a perda inicial de peso de CMC acontece até 250 °C (Noor; Isa, 2019), porém, o principal processo de degradação fica entre 185 e 400 °C porque esta é a temperatura necessária para degradação da metilcelulose ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_3)_x$) (Dueramae et al., 2020).

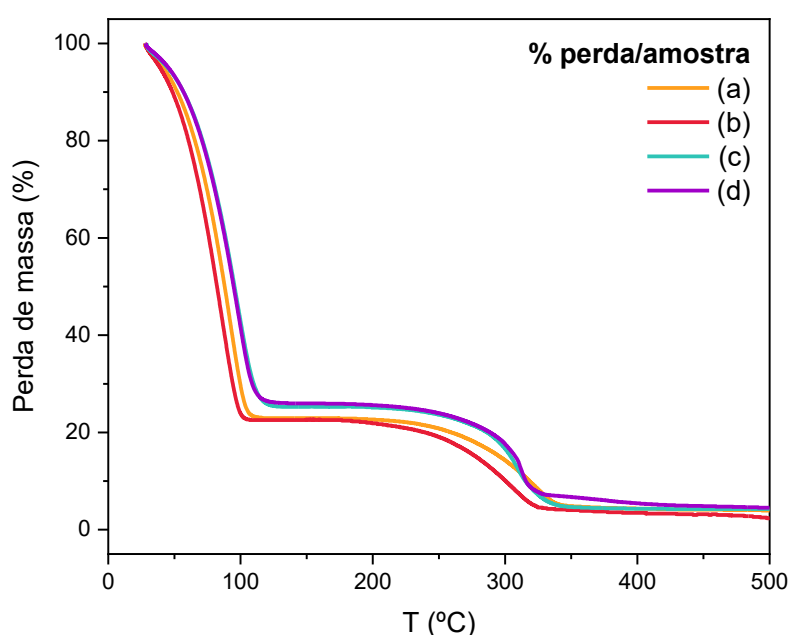


Figura 17 - Análise de TGA para comparação de perda de massa para diferentes eletrólitos, amostras a) 1, b) 2, c) 8 e d) 11.

Fonte - Próprio autor, 2025.

5.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura foi utilizada, nesta pesquisa, para examinar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos eletrólitos, e também, quando estes passam a ter um estado mais fluido. Como estes géis poliméricos são definidos amorfos, não possuem ponto de fusão (T_m), portanto não terão mudança de estado sólido para o líquido. Porém, o comportamento térmico de um gel depende da sua composição química, por exemplo, a adição de

plastificantes reduzem a interação entre as cadeias poliméricas, diminuindo a temperatura de transição vítrea.

Na figura 18 foi observado que nas amostras analisadas (1, 2, 8 e 11), assim que se dá o início da medida e aumento de temperatura, já ocorre uma sutil deformação nas linhas, e com isto, as amostras já passam a ter um estado mais fluido. Foi observado também, que todas as amostras possuem pico endotérmico, ou seja, o material analisado absorve calor, este comportamento pode ser explicado pela evaporação da água, que causa desidratação ao gel e com isso, a degradação do polímero através da quebra de ligações da cadeia polimérica (Bósquez et al., 2022).

Outro comportamento observado através das curvas foi o aumento de temperatura para T_g , conforme o aumento da adição de sal de Li^+ . Quando sais são adicionados ao eletrólito polimérico, os íons interagem com os grupos funcionais do polímero, isto é, a incorporação de sal aumentou a temperatura de transição vítrea dos EP, o que pode ser atribuído ao aumento da interação intermolecular entre os cátions e o átomo de oxigênio da cadeia do polímero (Cyriac et al., 2022). Segundo Noor; Isa, 2019, essas interações podem formar ligações reticulantes ou cruzadas, enrijecendo e restringindo o movimento das cadeias poliméricas. Essa redução na mobilidade molecular aumenta T_g , pois mais energia térmica é necessária para as cadeias alcançarem um estado de maior mobilidade, esta teoria explica, também, o aumento na deformação dos picos (Bósquez et al., 2022; Cyriac et al., 2022).

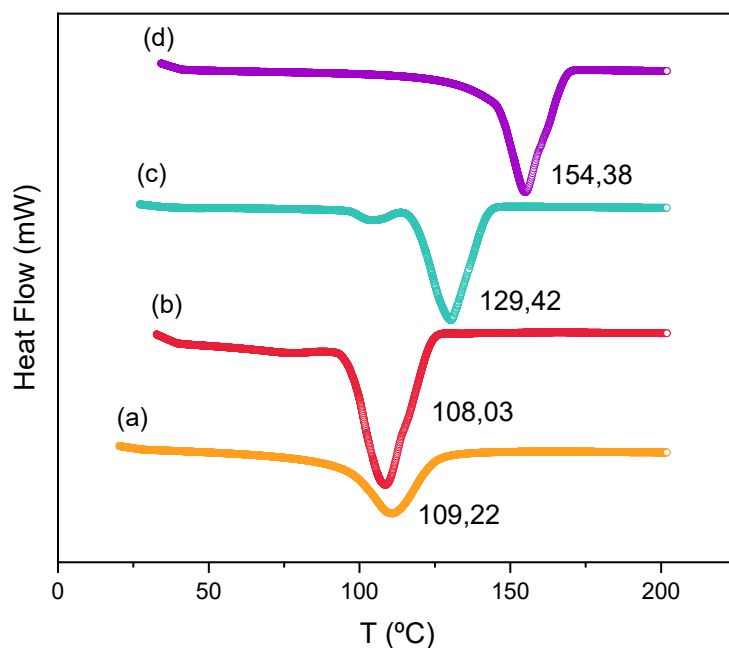


Figura 18 - Termograma DSC das amostras 1 (a); 2 (b); 8 (c) e 11 (d).

Fonte - Próprio autor, 2025.

5.5 Viscosidade

Em eletrólitos poliméricos, a viscosidade é determinada pela estrutura da matriz polimérica. Estas medidas de viscosidade foram feitas para que pudessem ser vistas as diferenças que a matriz polimérica apresentou quanto a interação com íons, vindos de sais iônicos diferentes, como Na^+ e Li^+ .

Os resultados estão na figura 19 e apresentam os dados das medidas de viscosidade feitas na 1ª semana e na 4ª semana para todas as amostras, para que pudessem ser interpretados, também, dados de degradação ao longo do tempo. Os valores específicos podem ser vistos na tabela 6.

Quando comparada a interação entre matriz polimérica e íon, os resultados mostram que o aumento da inserção de íons de Li^+ nas amostras causou uma relativa perda de viscosidade nos géis, até aproximadamente $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ de Li^+ (amostra 5), onde a perda de viscosidade parece estabilizar. Este fenômeno pode ser explicado pelas reações de oxirredução que ocorrem durante atividades eletroquímicas, estas amostras possuindo menor potencial de estabilidade, passam a ter maiores chances de reorganização molecular e

quebra de cadeias poliméricas, com isto, baixa de viscosidade (Diddens; Heuer, 2019; Xu, 2014).

Ao longo do tempo, as medidas mostram perda de viscosidade em todas as amostras. Este resultado pode ser explicado pelo efeito de “plasticização por solvente”, ou seja, devido o solvente da mistura ser água, a passagem do tempo faz com que o material absorva mais umidade vinda do ambiente e isto pode acabar tornando o excesso de umidade como um plastificante natural. Assim, diminuindo a coesão entre as cadeias moleculares e diminuindo a viscosidade, o que a longo prazo, poderia fazer com que os eletrólitos poliméricos em gel perdessem as características de escoamento que caracterizam um gel, portanto poderiam ser degradados a longo prazo (Sazali et al., 2020).

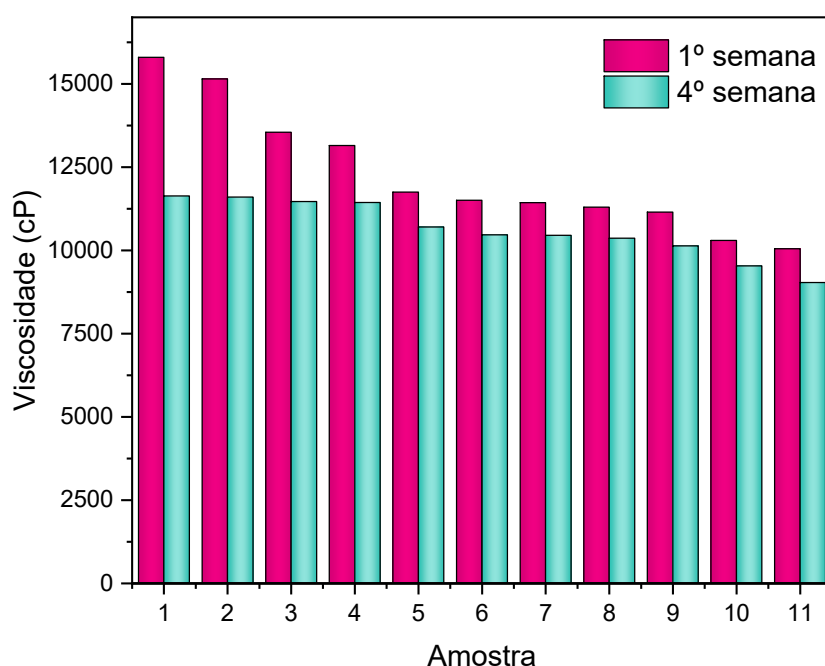


Figura 19 - Viscosidades dos eletrólitos poliméricos em gel na 1ª e 4ª semanas de medidas.

Fonte - Próprio autor, 2025.

Os resultados de viscosidade mostram coerência com os de condutividade, pois a alteração na viscosidade, para mais ou menos, influencia na mobilidade iônica e condutividade (Diddens; Heuer, 2019).

Tabela 6 - Valores de viscosidade das amostras.

Amostra	Valores de Viscosidade (cP)		Diferença (%)
	1ª Semana	4ª Semana	
1	15800	11633	26,37
2	15150	11600	23,43
3	13550	11467	15,37
4	13150	11437	13,02
5	11750	10700	8,93
6	11504	10467	9,01
7	11433	10450	8,59
8	11300	10367	8,25
9	11150	10133	9,12
10	10300	9533	7,44
11	10050	9033	10,11

Fonte - Próprio autor, 2025.

5.6 Estudos Eletroquímicos

5.6.1 Condutividade Iônica em Eletrólitos à Partir da Adição de Sal

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram feitas para a obtenção de curvas de Nyquist, estas foram utilizadas para que os dados de condutividade iônica fossem calculados, através da equação 5.

$$\sigma = \frac{h}{R_p A} \quad (5)$$

Onde σ é a condutividade iônica ($S \cdot cm^{-1}$), o valor de h a espessura do eletrólito polimérico (cm), R_p é a resistência (Ω), obtida das interseções da curva de impedância com o eixo x, a parte real da impedância (Z'), que é determinada

pelo gráfico de Nyquist, e o A é a área da superfície da amostra (cm²). Em eletrólitos em que não ocorre a formação de semicírculo, o valor de R_p pode ser calculado através do módulo entre parte real e imaginária.

No caso dos GPE, a espessura (h) pode ser substituída pela viscosidade (η), através do modelo de Poiseuille (eq. 6) (Mayoral; Velázquez; Goicochea, 2022).

$$\eta = \frac{\Delta P h^2}{2vL} \quad (6)$$

Onde ΔP é a diferença de pressão (Pa), v é a velocidade de escoamento (cm.s⁻¹) e L é o comprimento da célula (cm).

Em eletrólitos poliméricos, a condutividade iônica é resultado da combinação do movimento dos íons móveis e das interações com a matriz polimérica. A figura 20 mostra curvas de Nyquist, com inserção do gráfico de condutividade, para todas as amostras de diferentes concentrações de LiClO₄ (gráfico de condutividade pode ser visto em tamanho maior no anexo I).

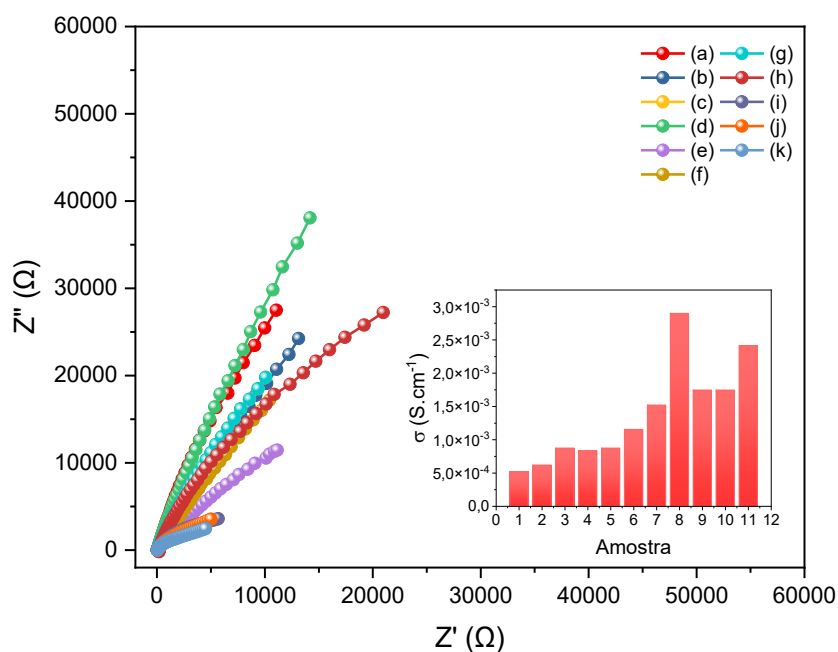


Figura 20 - Gráfico de comparação de condutividade iônica entre eletrólitos de diferentes molaridades de Li⁺, para amostras a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6, g) 7, h) 8, i) 9, j) 10 e k) 11.

Fonte - Próprio autor, 2025.

Os valores de condutividade iônica podem ser vistos mais precisamente na tabela 7.

Tabela 7 - Valores de condutividade iônica para amostras com diferentes concentrações de Li⁺.

Amostra	σ (S.cm⁻¹)
1	5,15x10 ⁻⁴
2	6,19x10 ⁻⁴
3	8,75x10 ⁻⁴
4	8,35x10 ⁻⁴
5	8,75x10 ⁻⁴
6	1,15x10 ⁻³
7	1,52x10 ⁻³
8	2,90x10 ⁻³
9	1,75x10 ⁻³
10	1,75x10 ⁻³
11	2,41x10 ⁻³

Fonte – Próprio autor, 2025.

Os resultados mostram que a adição de LiClO₄ aos eletrólitos, tornam estes, gradativamente, mais condutivos, isto é, a evolução da condutividade iônica à temperatura ambiente, de eletrólitos poliméricos como uma função da concentração. A dependência da condutividade iônica em função da concentração de sal, é causada pela interação específica entre o sal e a matriz polimérica (Raphael et al., 2010).

Apesar de várias outras condições como, por exemplo, espécies condutoras iônicas, influenciarem na condutividade. A concentração é um fator muito influente, esta controla o número de íons disponíveis para o transporte de carga, assim como, sua mobilidade, portanto, pode ser descrita como a soma de todas as partículas carregadas em movimento (Liu et al., 2024). Sendo assim, a condutividade aumenta proporcionalmente à concentração de íons do eletrólito. Neste caso, em um dispositivo eletroquímico, uma maior condutividade iônica leva a uma maior disponibilidade de íons para migrarem ao eletrodo (Giffin, 2022), sendo a amostra mais condutiva a 8. Porém, a partir da amostra 9, o grande aumento de concentração de sal iônico passa a tornar a condutividade mais baixa, através da saturação iônica no eletrólito, este grande número de íons de Li^+ presentes passa a reduzir sua mobilidade.

Outro fator influente na condutividade, pode ser explicado pela troca iônica por íons de menor massa. Esta metodologia, também, foi adotada na pesquisa porque quando um íon de maior massa molar ou atômica é substituído por um de menores, o íon menor consegue ter mais mobilidade, causando maior condução (Gautam; Kanade; Kale, 2023). No caso do íon de Na^+ ($22,9 \text{ g.mol}^{-1}$ e 186 pm) já presente ao polímero, este pode ser facilmente substituído pelo íon de Li^+ ($6,9 \text{ g.mol}^{-1}$ e 152 pm), como visto na figura 21, porque possui menor tamanho, maior densidade de carga e maior eletronegatividade, o que produz interações mais fortes, além de que, ambos possuem 1 elétron na camada de valência. Considerando todos os pontos citados, pode se entender que o composto NaCMC, que foi utilizado para fabricação inicial dos geis, agora se tornou LiCMC.

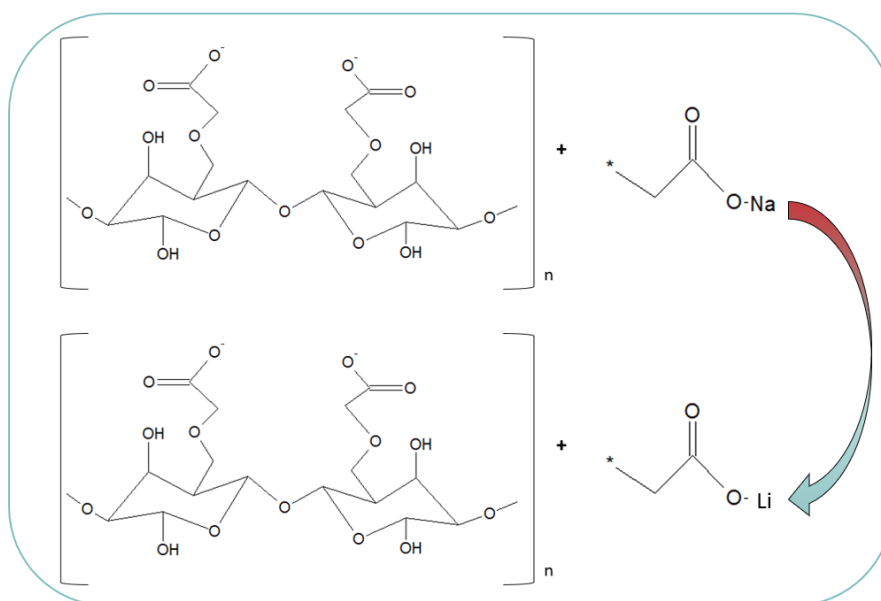


Figura 21 - Troca iônica de Na^+ por Li^+ .

Fonte - (Samsudin; Saadiah, 2018) - adaptada e próprio autor, 2025.

Os valores obtidos em $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ com a inserção de Li^+ , mostraram-se superiores aos de outros trabalhos publicados, utilizando a mesma ou outras matrizes poliméricas e mesmo íon. Os resultados podem ser comparados na tabela 8.

Tabela 8 – Comparação de condutividade entre GPE de íon condutor Li^+ .

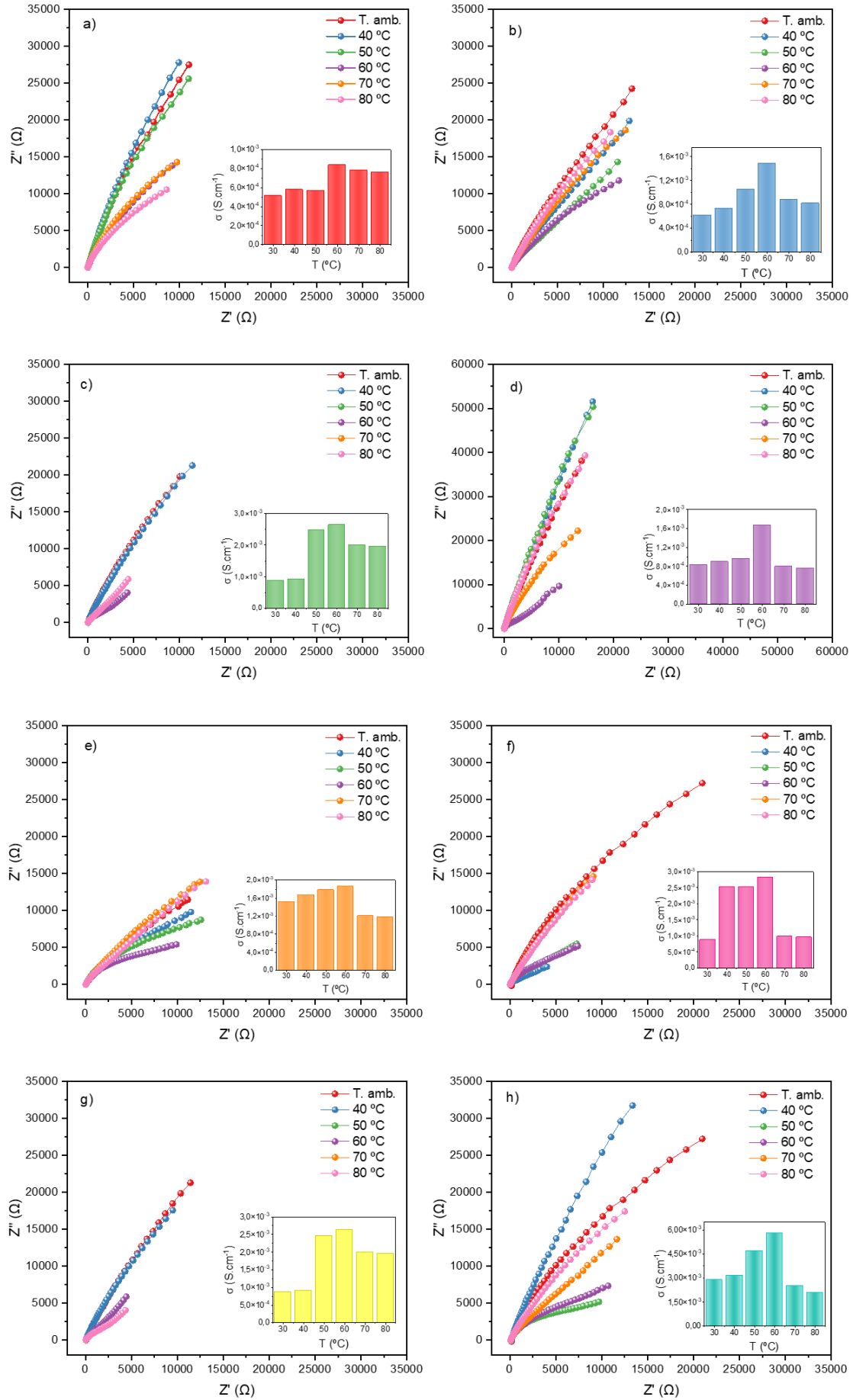
Polímero	Íon	$\sigma (\text{S.cm}^{-1})$	Referência
CMC	Li^+	$2,90 \times 10^{-3}$	Próprio autor, 2025
CMC	Li^+	$4,80 \times 10^{-4}$	Zhu et al., 2015
PC	Li^+	$4,63 \times 10^{-4}$	
DEC	Li^+	$1,01 \times 10^{-4}$	(Liu et al., 2012)
DMC	Li^+	$1,42 \times 10^{-4}$	
EMC	Li^+	$1,04 \times 10^{-4}$	

5.6.2 Estudo de Condutividade Iônica com Variação de Temperatura

Para estas análises, também, foram utilizadas medidas de EIE para obtenção de curvas de Nyquist, porém, a diferença neste estudo foi a variação da temperatura para condutividade iônica. Onde primeiramente, as medidas tinham sido feitas à temperatura ambiente, após foram feitas às temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 °C. Os resultados podem ser vistos a seguir na figura 22 (gráficos de condutividade podem ser vistos em tamanho maior no anexo I).

Nestes resultados pôde ser vista a influência da temperatura quando se trata da mobilidade iônica, isto é, quanto maior a temperatura, maior a mobilidade (μ). Segundo a equação 3, já citada, esta mostra que a variação de temperatura tem eficiência direta na estabilidade dos íons, pois o aumento da temperatura favorece o transporte iônico através da agitação (König; Suriyah; Leibfried, 2018). No caso de um eletrólito em gel, a temperatura também influencia na viscosidade e fluidez (item 5.4), tornando as cadeias poliméricas mais maleáveis, aumentando a mobilidade e melhorando a condutividade (Lu et al., 2023).

Contudo, pôde ser visto nos resultados de condutividade, também, que esta melhora retrocede a altas temperaturas. Por exemplo, em todas as análises, a condutividade iônica começa a perder potência após atingir 60 °C, isto se deve ao aumento de temperatura acelerar processos de degradação do polímero, até que este atinja um ponto onde começa a se danificar e não ser mais um bom condutor (Xu, 2014), valores coerentes com os da análise térmica.



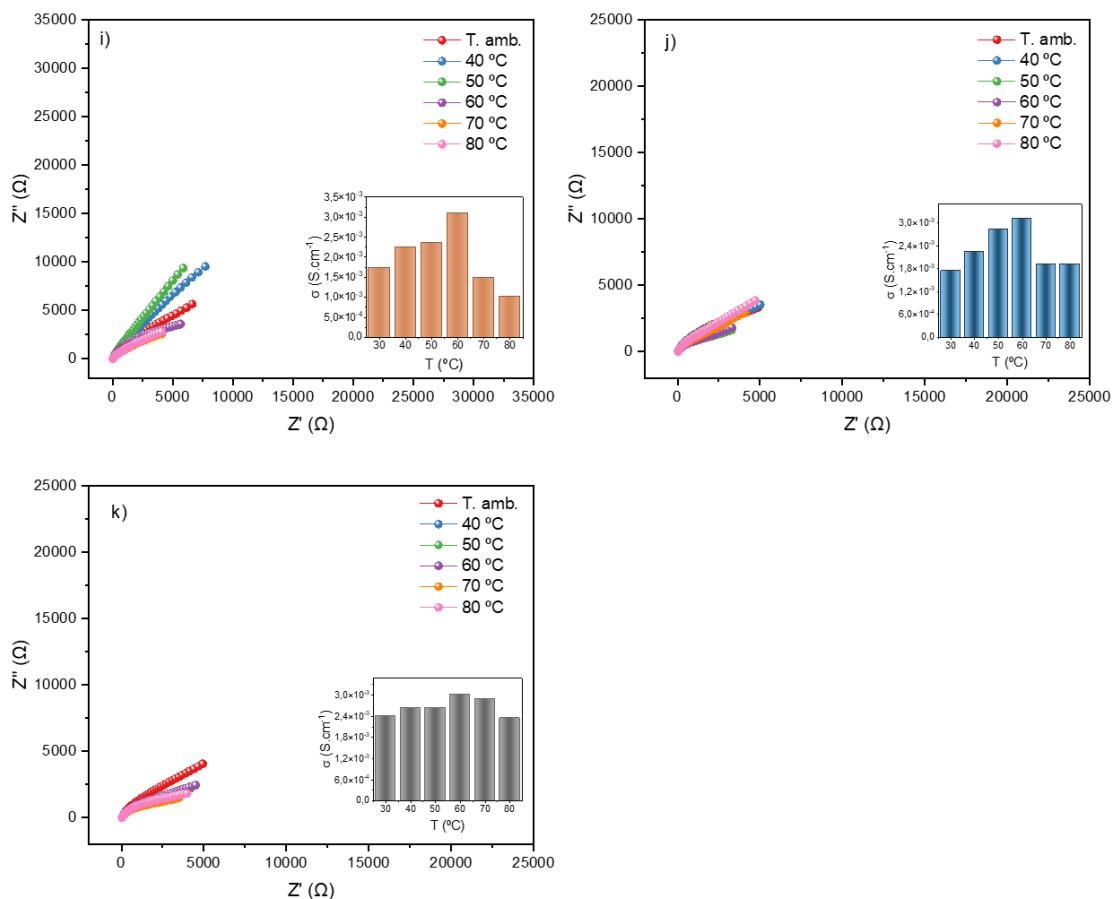


Figura 22 - Condutividade iônica em função do aumento de temperatura para as amostras (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4; (e) 5; (f) 6; (g) 7; (h) 8; (i) 9; (j) 10 e (k) 11.

Fonte - Próprio autor, 2025.

5.6.3 Condutividade Iônica em Relação ao Tempo

As medidas de EIE foram refeitas em todas as amostras, após 4 semanas, os resultados podem ser vistos na figura 23.

A comparação entre a 1^a e 4^a semana mostra que a condutividade aumentou, em relação ao tempo, a tendencia dos eletrólitos é que ocorra uma homogeneização gradual das espécies iônicas devido à difusão, levando a um aumento da condutividade. Além disso, materiais poliméricos podem sofrer relaxamento estrutural, melhorando a mobilidade iônica (Rajahmundry; Patra, 2024; Shao et al., 2024), e sendo coerente com os resultados de viscosidade, a absorção de umidade do ambiente pode ocorrer ao longo do tempo, aumentando a condutividade devido à maior mobilidade iônica em presença de água, principalmente nos eletrólitos contendo sais de lítio.

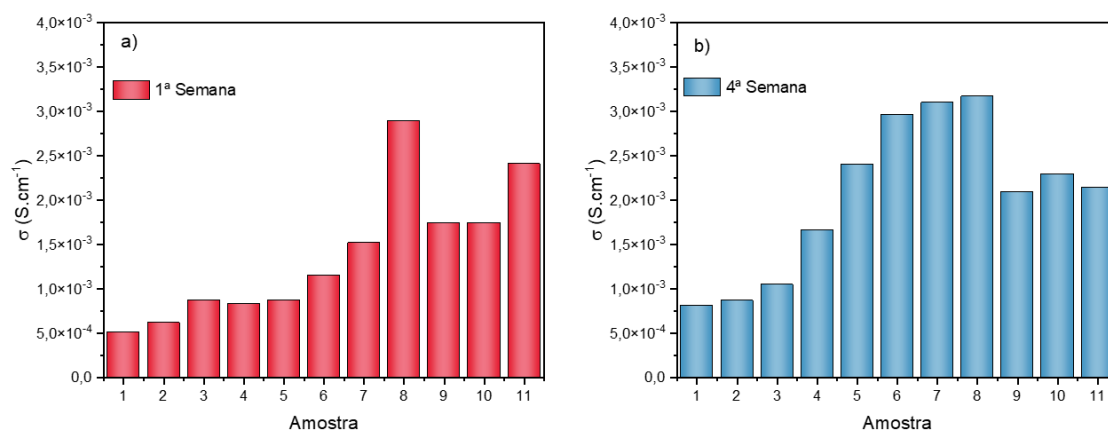


Figura 23 - Comparação de condutividade iônica das amostras a) 1ª semana e b) 4ª semana.

Fonte - Próprio autor, 2025.

Os valores precisos podem ser vistos na tabela 9.

Tabela 9 - Valores de condutividade para 1ª e 4ª semanas.

Amostra	σ (S.cm ⁻¹)	
	1ª Semana	4ª Semana
1	5,15x10 ⁻⁴	8,15x10 ⁻⁴
2	6,19x10 ⁻⁴	8,73 x10 ⁻⁴
3	8,75x10 ⁻⁴	1,05 x10 ⁻³
4	8,35x10 ⁻⁴	1,66 x10 ⁻³
5	8,75x10 ⁻⁴	2,41 x10 ⁻³
6	1,15x10 ⁻³	2,96 x10 ⁻³
7	1,52x10 ⁻³	3,10 x10 ⁻³
8	2,90x10 ⁻³	3,17 x10 ⁻³
9	1,75x10 ⁻³	2,10 x10 ⁻³
10	1,75x10 ⁻³	2,30x10 ⁻³
11	2,41x10 ⁻³	2,14 x10 ⁻³

1. Fonte – Próprio autor, 2025.

5.6.4 Voltametria Cíclica (VC)

Os resultados de VC mostram as análises das amostras 1, 2, 8 e 11, segundo a comparação de condutividade. Conforme a figura 24, pode ser vista a coerência das análises, pois a amostra 8, assim como apresentou maior condutividade iônica (figura 20), apresentou maior mobilidade de transporte iônico em medidas de voltametria, quando comparada as outras. As curvas de corrente elétrica da amostra 8 mostram picos maiores e mais definidos, tanto anódico (Pa) quanto catódico (Pc), além de um intervalo de corrente maior.

Em eletrólitos poliméricos em gel, o formato das curvas de VC reflete a interação entre os íons e a matriz polimérica (Diddens; Heuer, 2019), ou seja, apresenta que a maior interação de oxirredução ou inserção e extração de carga dos íons de Li^+ se dá a amostra com $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$.

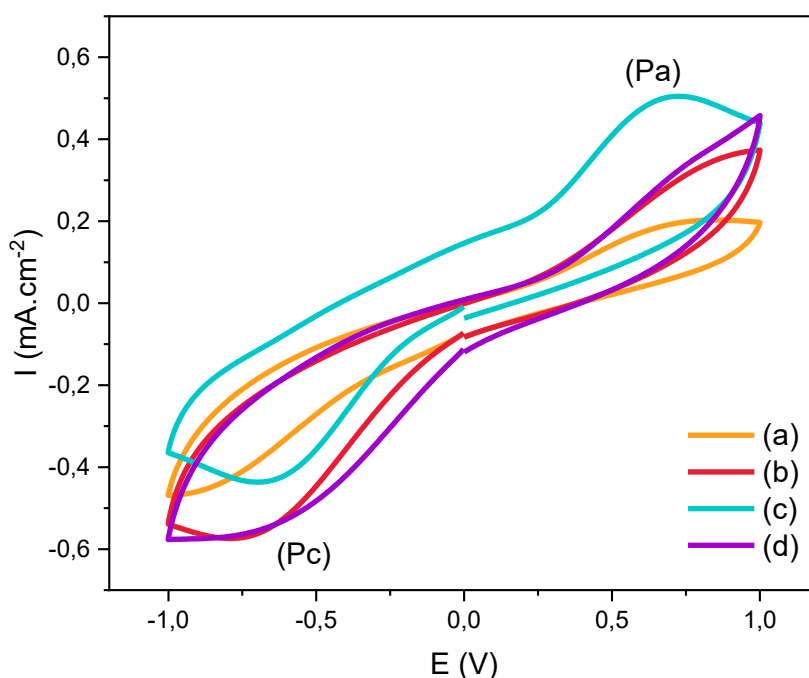


Figura 24 - Voltametria cíclica para as amostras (a) 1, (b) 2, (c) 8 e (d) 11.

Fonte - próprio autor, 2025.

A figura 25 mostra uma comparação com variação das velocidades de varredura em medidas de VC da amostra 8, a que obteve maior mobilidade iônica. Nesta foram feitas as medidas a 10, 20, 30, 40, 50 e 100 mV.s^{-1} .

A variação de velocidade de varredura, interfere diretamente na cinética química. Pois, a velocidade estipula o tempo disponível para fazer a transferência de carga e transporte de massa, neste caso os íons de Li^+ , influenciando também a forma e intensidade das curvas de corrente (Bard; Faulkner, 2001). Como mostrado da equação 7 de Randles-Sevcik.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (7)$$

Onde n é o número de elétrons transferidos, A é a área do eletrodo, D o coeficiente de difusão, C_0 a concentração do eletroativo e v a velocidade de varredura.

Portanto, o aumento da velocidade de varredura fez com que o processo de oxirredução ocorresse mais rápido, assim, as curvas que definem a corrente se tornaram menos definidas e o processo menos detalhado.

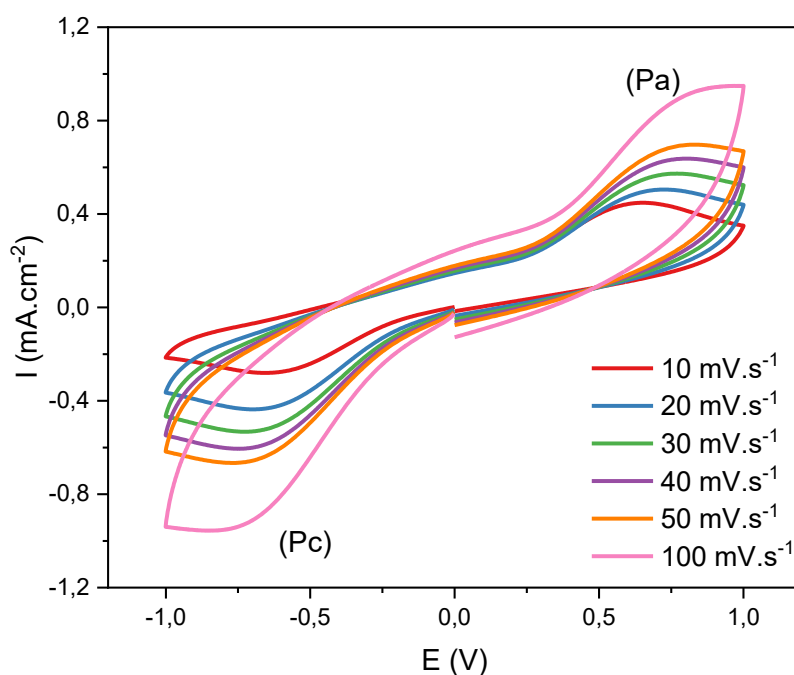


Figura 25 - Comparação de diferentes velocidades de varredura para voltametria cíclica.

Fonte - Próprio autor, 2025.

5.6.5 Voltametria Linear (VL)

A medida de voltametria linear, ao contrário da cíclica, é feita de forma unidirecional. Neste trabalho as medidas foram utilizadas para verificação da estabilidade eletroquímica dos eletrólitos, ou seja, verificar a capacidade do eletrólito de se manter estável durante o processo de oxirredução. As análises feitas nas amostras 1, 2, 8 e 11 podem ser vistas na figura 26.

A formação da curvatura nas medidas mostra o início da perda de estabilidade, pois, nos potenciais em que surgem estas mudanças significativas de corrente, indicam o início da decomposição do eletrólito polimérico, neste

caso durante a oxidação (no potencial positivo), resultados coerentes com outros trabalhos feitos com NaCMC por (Nejneru et al., 2023). Os valores de potencial foram 3,32 V para a amostra 1; 3,21 V para a amostra 2; 3,04 V para a amostra 8 e 3,11 V para a amostra 11.

Sendo assim, a amostra 8, a de maior condutividade, é a que perde a estabilidade e começa a se decompor mais cedo, porém, não houveram mudanças significativas entre os valores. Estes resultados são coerentes também a estudos que comprovam que quanto maior a densidade de corrente, menor a resistência de polarização do eletrólito, amostra 8 (Nejneru et al., 2023). Portanto, a amostra 8 sendo a de menor resistência para passagem de corrente, automaticamente passa a ter em seus processos de oxirredução, maior mobilidade e condutividade iônica.

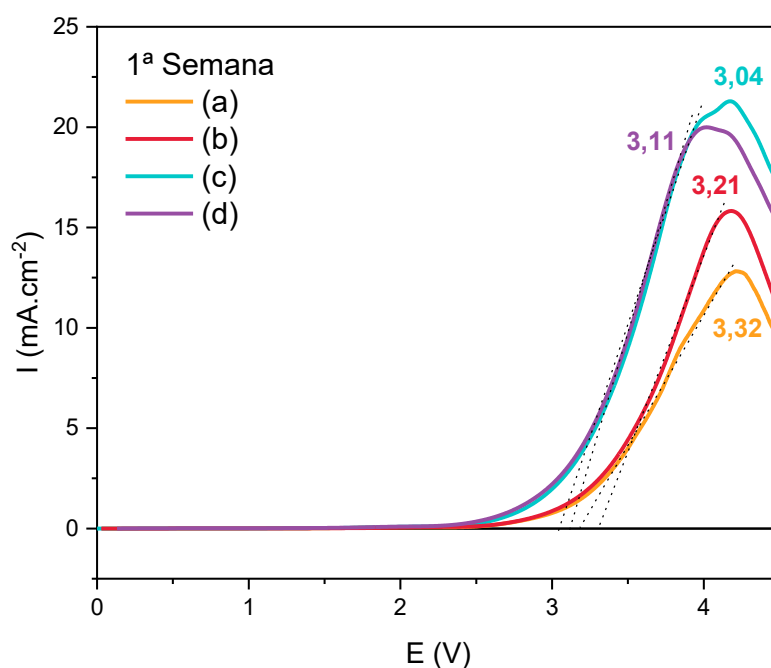


Figura 26 - Voltametria linear com valores de potencial para as amostras a) 1, b) 2, c) 8 e d) 11.

Fonte - Próprio autor, 2025.

As medidas foram refeitas após 4 semanas para verificação da estabilidade dos resultados, estas estão na figura 27.

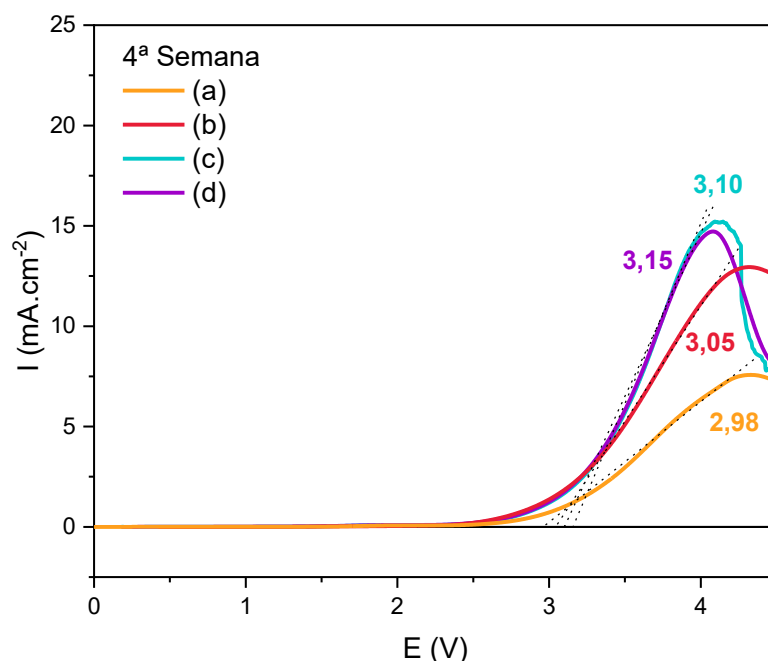


Figura 27 - Voltametria linear para as amostras a) 1, b) 2, c) 8 e d) 11, após 4 semanas.

Fonte - Próprio autor, 2025.

Após refeitas as medidas, os valores de potencial foram 2,98 V para a amostra 1; 3,05 V para a amostra 2; 3,10 V para a amostra 8 e 3,15 V para a amostra 11. Apesar dos valores não apresentarem grandes mudanças após o tempo, a amostra 1, que não possui íons de Li^+ , apresentou uma maior perda de estabilidade, enquanto aquelas que possuem maior quantidade de íons de Li^+ , aumentaram sua estabilidade.

5.7 Difração de Raios-x

Em sua grande maioria, polímeros podem conter propriedades cristalinas e amorfas. A carboximetilcelulose de sódio é um polímero que possui sua estrutura predominantemente amorfa, isto ocorre porque grupos de hidroxila da celulose são substituídos por grupos de carboximetil. Essa modificação química reduz a capacidade das cadeias de formarem regiões cristalinas, resultando em um material com estrutura amorfa (Herbst; Lange; Pezzin, 2024).

A figura 28 é uma comparação das curvas de raios-x de todas as amostras, as curvas não mostram mudanças de amplitude, intensidade e nem a formação de novos picos conforme a adição de Li^+ , o que identifica a total

dissolução do sal na matriz polimérica, pois estes, apesar de terem massa atômica muito diferente, não possuem tanta diferença de raio, não modificando a morfologia (Liu et al., 2024). Outra observação feita através da figura, é que o pico formado em cada análise é próprio do polímero carboximetilcelulose, o qual fica na região $2\theta = 20 - 25^\circ$, conforme visto em outros estudos (Cyriac et al., 2022; Shetty et al., 2021).

A morfologia em eletrólitos poliméricos em gel pode ser modificada, também, devido a adição de reticulantes à sua estrutura. A adição de glutaraldeído durante o processo de fabricação das amostras, pode dificultar a tentativa de reorganização cristalina das cadeias, e assim, mantendo o eletrólito amorfo (Chattopadhyay; Pathak; Santos, 2023).

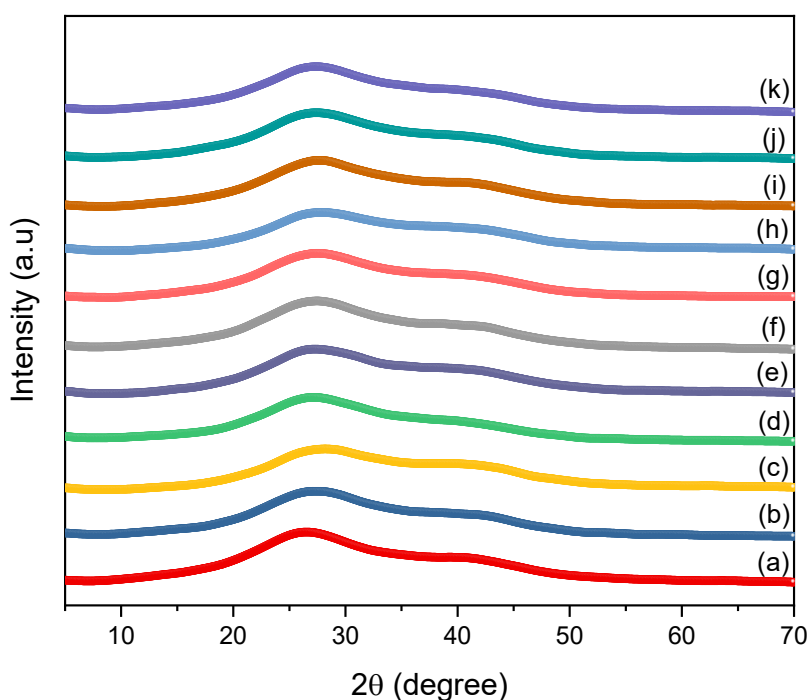


Figura 28 - Espectro DRX amostras (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4; (e) 5; (f) 6; (g) 7; (h) 8; (i) 9; (j) 10 e (k) 11.

Fonte - Próprio autor, 2025.

5.8 Medidas de Transmitância (Espectroscopia UV – Vis)

Os valores de transmitância óptica são parâmetros importantes para um eletrólito, dependendo de onde será a aplicação deste. Caso a aplicação seja

em dispositivos eletrocromicos como janelas inteligentes ou células solares sua coloração possui grande interferência nos resultados (Shao et al., 2025).

Os resultados da figura 29 mostram a fração de luz incidente que atravessa os eletrólitos, esta transmitância é influenciada pela matriz polimérica. Na figura pode ser visto que as amostras feitas com íons de Li^+ apresentaram melhor transmitância quando comparadas com a amostra que possuía o íon de Na^+ , todas verificadas em 633 nm, comprimento de onda visível a olho nu. Este resultado pode ser explicado devido a interação com os sais iônicos, pois a solvatação, ou dissolução, dos íons de lítio tornou a transmitância das amostras 2 a 11 melhores (Lee et al., 2018; Shao et al., 2025).

Os resultados se mostraram coerentes também com os resultados de raio-x, pois caso houvesse aumento na cristalinidade, haveria dispersão de luz. Neste caso as amostras mantiveram-se amorfas e com isto, com boa transmitância.

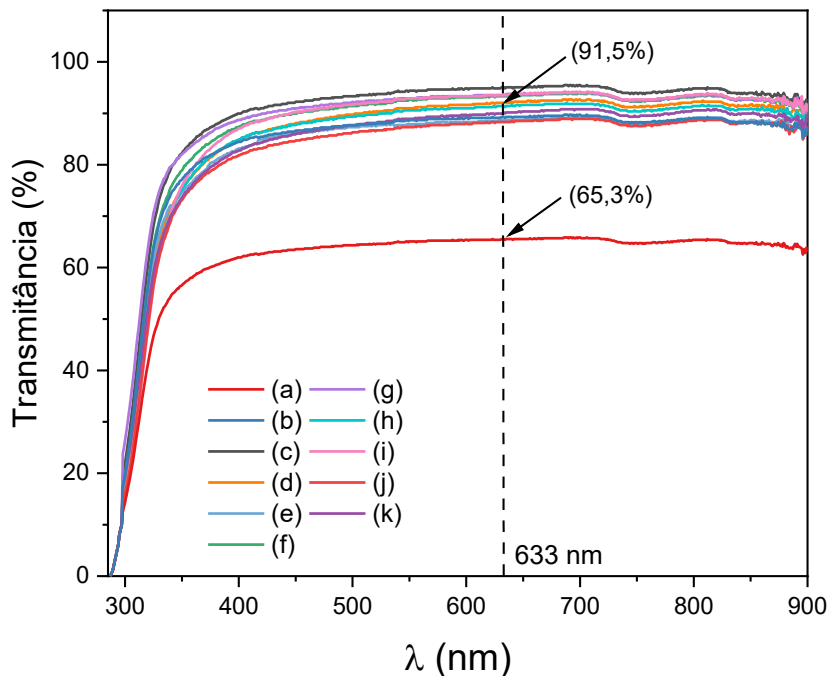


Figura 29 - Curvas de transmitância de todas as amostras de eletrólitos e curva de transmitância de H_2O .

Fonte - Próprio autor, 2025.

Outra análise feita, foi a comparação de transmitâncias entre eletrólitos e água destilada. Segundo estudos apresentados por Lide, 2005, a água destilada em faixa de comprimento de onda visível, apresenta transmitância próxima de 100% (normalmente > 95%). Quando já comparados a olho nu, anteriormente, ambos se mostravam com aparência parecida, ambos apresentaram transparência. E a transmitância pode ser associada a transparência, pois ambas são a capacidade de um material de permitir a passagem de luz (Young; Lovell, 2011). Ou seja, a transparência dos eletrólitos pode ser diretamente avaliada pela espectroscopia UV-Vis, como visto na equação 8.

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (8)$$

Onde T é a transmitância em porcentagem da luz em um comprimento de onda λ , $I(\lambda)$ é a intensidade da luz transmitida e $I_0(\lambda)$ a intensidade incidente.

Nisto a transmitância da amostra 8 foi de 91,5% e da amostra 1 foi 65,3%.

5.9 Espectroscopia na região do Infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica fundamental para caracterizar a estrutura do polímero e investigar as interações entre o polímero hospedeiro e os íons vindos de sais metálicos, neste caso, Na^+ e Li^+ . Essas interações podem ser identificadas por alterações nos espectros de infravermelho, refletindo mudanças na configuração molecular. A natureza e a intensidade dessas interações dependem de fatores como o tipo de grupos funcionais presentes na cadeia principal do polímero, bem como o tipo dos íons envolvidos (Shetty et al., 2021). Estas medidas foram feitas nas amostras 1, 2, 8 e 11 e podem ser vistas na figura 30.

A princípio na amostra 1, picos podem ser observados, em um intervalo entre 3600 a 3170 cm^{-1} a banda corresponde ao alongamento simétrico de $-\text{OH}$, a banda de 2924 cm^{-1} corresponde ao alongamento simétrico de $-\text{CH}$, o pico acentuado em 1584 cm^{-1} corresponde ao alongamento assimétrico de $-\text{COO}^-$, já as bandas localizadas em 1409 cm^{-1} e 1327 cm^{-1} correspondem a bandas vibracionais de tesoura $-\text{CH}_2$ e à flexão de $-\text{OH}$, respectivamente e, por fim, a

banda em 1053 cm^{-1} é atribuída ao alongamento de C-O-C. As últimas três bandas citadas são consideradas características do NaCMC (Shetty et al., 2021; Shetty; Ismayil; Noor, 2021).

A substituição dos íons de Na^+ por os íons de Li^+ , não causou grandes mudanças nos valores de banda, porém estes causaram nitidamente uma diminuição no acentuamento das curvas, não causaram também, a criação de novas bandas e modificação de ligações. Resultados coerente com pesquisas trabalhadas com LiCMC por (Courtel et al., 2011). Os valores exatos estão presentes na tabela 10.

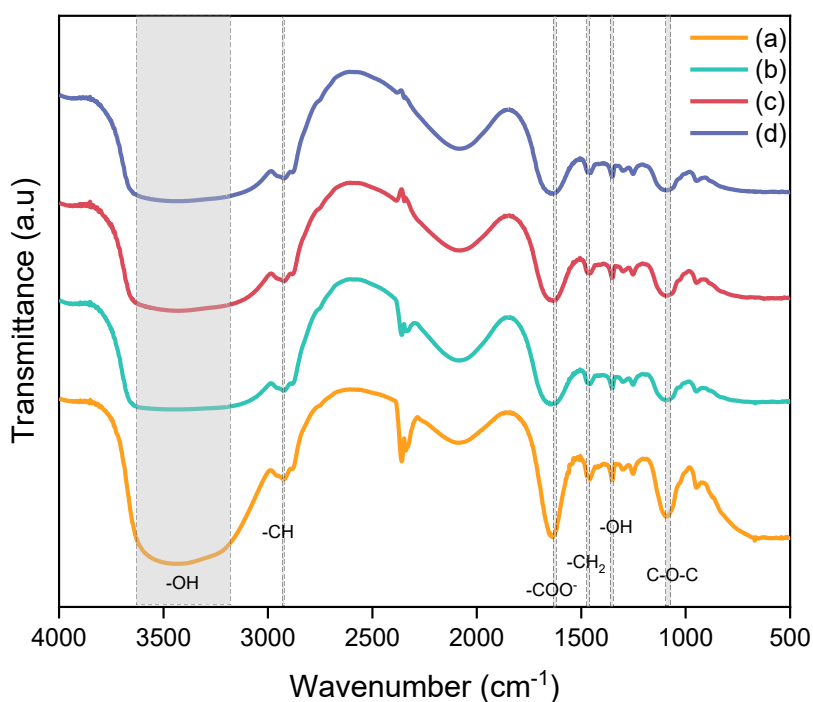


Figura 30 - Medidas de FTIR para as amostras a) 1, b) 2, c) 8 e d) 11.

Fonte - Próprio autor, 2025.

Tabela 10 - Valores de comprimentos de onda.

Amostra				Atribuição
(a)	(b)	(c)	(d)	
Comprimento de onda (cm ⁻¹)				
3441	3449	3448	3448	-OH Alongamento Simétrico
2924	2925	2925	2925	-CH Alongamento Simétrico
1584	1630	1635	1642	-COO ⁻ Alongamento Assimétrico
1409	1413	1407	1407	-CH ₂ Tesoura
1327	1334	1341	1341	-OH Flexão
1053	1066	1066	1060	C-O-C Alongamento

Fonte - Próprio autor, 2025.

6. Conclusão

Após a análise de todos os resultados, os estudos da produção dos eletrólitos poliméricos em gel a base da dissolução do polímero NaCMC em água, adição de plastificante PEG 400 e reticulante glutaraldeído, além de a sua substituição iônica utilizando perclorato de lítio (LiClO_4) se mostraram promissores.

A substituição iônica de Na^+ por Li^+ revelou que esta troca causa melhora em requisitos como condutividade iônica e passagem de corrente. Sendo o melhor deles a amostra 8 com $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ de LiClO_4 , esta provou melhor mobilidade iônica, com condutividade de $\sigma = 2,90 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ após seu preparo, e $\sigma = 3,17 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ após quatro semanas, e com isto melhores reações de oxirredução no contato eletrodo-eletrólito. Sendo assim a melhor opção para ser adicionada a dispositivos eletroquímicos, que necessitam de alta condutividade.

O estudo da viscosidade mostra a perda desta nos EPGs em relação a passagem do tempo, porém, a uma amostra exposta a fatores como umidade. Em casos de aplicação dos EPGs em um dispositivo, este seria vedado a vácuo tirando, assim, o contato a umidade e não havendo mais perda de viscosidade através disto.

Quanto a medidas térmicas, os eletrólitos mostraram certa resistência à temperatura, sendo estes resistentes até aproximadamente 80°C .

Portanto, o estudo comprovou que os eletrólitos poliméricos em gel a base de LiCMC, feitos com esta metodologia, são boas opções para aplicação em dispositivos eletroquímicos. Em especial os eletrocromicos, pois, os géis apresentaram, além de boa condutividade e resistência térmica, também mostraram grande transparência, um efeito altamente importante, pois seu uso em janelas inteligentes, por exemplo, não influenciariam a coloração do vidro, além de que suportaria o calor que o atingisse.

7. Referências

AALIYA, Basheer; SUNOOJ, Kappat Valiyapeediyekkal; LACKNER, Maximilian. Biopolymer composites: a review. **International Journal of Biobased Plastics**, v. 3, n. 1, p. 40–84, 1 jan. 2021.

AGNIHOTRI, Ananya S.; VARGHESE, Anitha; M, Nidhin. Transition metal oxides in electrochemical and bio sensing: A state-of-art review. **Applied Surface Science Advances**, v. 4, p. 100072, 1 jun. 2021.

AKHLAQ, Maida *et al.* Carboxymethyl cellulose-based materials as an alternative source for sustainable electrochemical devices: a review. **RSC Advances**, v. 13, n. 9, p. 5723–5743, 15 fev. 2023.

ALIAS, Siti Salwa; CHEE, Siew Mian; MOHAMAD, Ahmad Azmin. Chitosan–ammonium acetate–ethylene carbonate membrane for proton batteries. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3687–S3698, 2017.

ALMENARA, Naroa *et al.* Lignin-Chitosan Gel Polymer Electrolytes for Stable Zn Electrodeposition. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 11, n. 6, p. 2283–2294, 13 fev. 2023.

ANDRADE, Juliana R.; RAPHAEL, Ellen; PAWLICKA, Agnieszka. Plasticized pectin-based gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6479–6483, 2009.

ARMAND, M.; TARASCON, J. M. Building better batteries. **Nature**, v. 451, n. 7179, p. 652–657, 6 fev. 2008.

ATAK, Gamze; DUYAR COŞKUN, Özlem. LiNbO₃ thin films for all-solid-state electrochromic devices. **Optical Materials**, v. 82, p. 160–167, 2018.

BAHARUN, N. N. S. *et al.* Development of solid polymer electrolytes based on sodium-carboxymethylcellulose (NaCMC)-polysulphide for quantum dot-sensitized solar cells (QDSSCs). **Ionics**, v. 26, p. 1365–1378, 2019.

BALBONI, R. D. C. *et al.* Electrochemical, UV–Vis, and microscopical characteristics of sol–gel CeO₂:V₂O₅ thin film. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 19, p. 16911–16920, 1 out. 2018.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

BARSUKOV, Y., MCDONALD, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Characterization of Materials**, p. 16, 2012.

BELLA, Federico; NAIR, Jijeesh R.; GERBALDI, Claudio. Towards green, efficient and durable quasi-solid dye-sensitized solar cells integrated with a cellulose-based gel-polymer electrolyte optimized by a chemometric DoE approach. **RSC Advances**, v. 3, n. 36, p. 15993–16001, 2013.

BIRD, Robert Byron; WARREN EARL, Stewart; LIGHTFOOT, Edwin Niblock. **Transport phenomena**. 2. ed. New York: [S.n.]. v. 1

BÓSQUEZ, M. F. C. *et al.* Chitosan-Carboxymethylcellulose Hydrogels as Electrolytes for Zinc–Air Batteries: An Approach to the Transition towards Renewable Energy Storage Devices. **Batteries**, v. 8, n. 12, p. 265, 1 dez. 2022.

CARDOSO, M. A. *et al.* Quasi-anhydrous proton conducting di-ureasil hybrid electrolytes incorporating a protic ionic liquid. **Electrochimica Acta**, v. 147, p. 288–293, 20 nov. 2014.

CEVIK, Emre *et al.* Flexible Cobalt-Doped Biopolymer Electrolytes for High-Performance Supercapacitors: Boosting Capacitance, Energy Density, and Long-Term Stability. **Arabian Journal for Science and Engineering**, p. 1–13, 18 abr. 2025.

CHATTOPADHYAY, Jayeeta; PATHAK, Tara Sankar; SANTOS, Diogo M. F. Applications of Polymer Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: A Review. **Polymers 2023, Vol. 15, Page 3907**, v. 15, n. 19, p. 3907, 27 set. 2023.

CHEN, Xiaoyi *et al.* High-Performance Gel Polymer Electrolyte with Self-Healing Capability for Lithium-Ion Batteries. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 4, p. 5267–5276, 25 abr. 2022.

CHOLANT, Camila M. *et al.* Study of the conductivity of solid polymeric electrolyte based on PVA/GA blend with addition of acetic acid. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, n. 8, p. 1867–1875, 1 ago. 2020.

CIUCCI, Francesco. Modeling electrochemical impedance spectroscopy. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 13, p. 132–139, 1 fev. 2019.

COLHERINHAS, Guilherme; MALASPINA, Thaciana; FILETI, Eudes Eterno. Storing Energy in Biodegradable Electrochemical Supercapacitors. **ACS Omega**, v. 3, n. 10, p. 13869–13875, 23 out. 2018.

CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O'M.; WHITE, R. E. **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.

COURTEL, Fabrice M. *et al.* Water-soluble binders for MCMB carbon anodes for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 4, p. 2128–2134, 15 fev. 2011.

CRUZ, Sandra A. *et al.* Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado. **Polimeros**, v. 18, n. 2, p. 144–151, abr. 2008.

CYRIAC, Vipin *et al.* Ionic conductivity enhancement of PVA: carboxymethyl cellulose poly-blend electrolyte films through the doping of NaI salt. **Cellulose**, v. 29, n. 6, p. 3271–3291, 1 abr. 2022a.

DE LIRA, Francilene R. *et al.* Synthesis of a solid polymer electrolyte in the form of a self-sustainable membrane: sodium alginate and lithium perchlorate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1–17, 26 jun. 2021.

DIDDENS, Diddo; HEUER, Andreas. Ion Transport Mechanism in Polymer Electrolytes - Bridging the Scales Via Molecular Simulations and Theory. **ECS Meeting Abstracts**, v. MA2019-04, n. 4, p. 196, 30 jun. 2019.

DUERAMAE, Isala *et al.* Properties enhancement of carboxymethyl cellulose with thermo-responsive polymer as solid polymer electrolyte for zinc ion battery. **Scientific Reports 2020 10:1**, v. 10, n. 1, p. 1–12, 28 jul. 2020.

DUFLOU, J. R.; HERRMANN, C.; KARA, S. Energy Efficiency. *In: CIRP Encyclopedia of Production Engineering*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2019. p. 602–603.

GALEK, Przemyslaw *et al.* Peculiar role of the electrolyte viscosity in the electrochemical capacitor performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 13, p. 8644–8654, 6 abr. 2021.

GAO, Han; LIAN, Keryn. Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review. **RSC Advances**, v. 4, n. 62, p. 33091–33113, 25 jul. 2014.

GAUTAM, Manu; KANADE, Sandeep; KALE, Bharat B. Electrochemical Energy Storage and Conversion Applications of Graphene Oxide: A Review. **Energy and Fuels**, v. 37, n. 22, p. 17134–17160, 16 nov. 2023.

GIFFIN, Guinevere A. The role of concentration in electrolyte solutions for non-aqueous lithium-based batteries. **Nature Communications 2022 13:1**, v. 13, n. 1, p. 1–6, 6 set. 2022.

GRANQVIST, Claes G. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices. **Thin Solid Films**, v. 564, p. 1–38, 2014.

GRANQVIST, Claes Goran. Electrochromic devices. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12 SPEC. ISS., p. 2907–2912, 2005.

GRAY, F. M. **Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications** Topics discussed include: * Polymer Electrolyte-based Devices * Homopolymer Hosts * The Interaction between Polymer and Salt * Conductivity in Polymer Electrolytes * Polymer Electroly. New York: VCH, 1991.

HADAD, Saeed *et al.* Cellulose-based solid and gel polymer electrolytes with super high ionic conductivity and charge capacity for high performance lithium ion batteries. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 33, p. e00503, 1 set. 2022.

HARRIS, Kenneth R. Relations between the fractional stokes-einstein and Nernst-Einstein equations and velocity correlation coefficients in ionic liquids and molten salts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 29, p. 9572–9577, 29 jul. 2010.

HERBST, Luana; LANGE, Marcia Luciane Silveira; PEZZIN, Ana Paula Testa. Síntese de carboximetilcelulose por meio de celulose bacteriana produzida pelo scoby (cultura simbiótica de bactérias e leveduras) de kombucha utilizando três diferentes solventes. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 29, n. 4, p. e20240274, 11 nov. 2024.

HOČEVAR, Mateja; OPARA KRAŠOVEC, Urša. Solid electrolyte containing a colorless redox couple for electrochromic device. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 196, n. March, p. 9–15, 2019.

ILEPERUMA, O. A. Gel polymer electrolytes for dye sensitised solar cells: A review. **Materials Technology**, v. 28, n. 1–2, p. 65–70, 2013.

IVIUM TECHNOLOGIES. **CompactStat2.h standard**. Disponível em: <<https://www.ivium.com/product/compactstat2-h-standard/>>. Acesso em: 10 jun. 2025.

KIRISTI, Melek *et al.* Complementary all solid state electrochromic devices using carboxymethyl cellulose based electrolytes. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 51, n. 6, p. 481–487, 2014.

KÖNIG, S.; SURIYAH, M. R.; LEIBFRIED, T. Validating and improving a zero-dimensional stack voltage model of the Vanadium Redox Flow Battery. **Journal of Power Sources**, v. 378, p. 10–18, 28 fev. 2018.

KONWAR, Subhrajit *et al.* Developing Biopolymer-Based Electrolytes for Supercapacitor and Dye-Sensitized Solar Cell Applications. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 5, n. 10, p. 5503–5512, 24 out. 2023.

LANDI, Giovanni *et al.* Electrochemical Performance of Biopolymer-Based Hydrogel Electrolyte for Supercapacitors with Eco-Friendly Binders. **Polymers**, v. 14, n. 20, p. 4445, 1 out. 2022.

LEE, Dong Uk *et al.* Effect of Ionic Liquids on the Physical Properties of the Newly Synthesized Conducting Polymer. **International Journal of Polymer Science**, v. 2018, n. 1, p. 8275985, 1 jan. 2018.

LI, Matthew *et al.* New Concepts in Electrolytes. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 14, p. 6783–6819, 2020.

LI, Zhongwu *et al.* Breakdown of the Nernst–Einstein relation in carbon nanotube porins. **Nature Nanotechnology** 2022 18:2, v. 18, n. 2, p. 177–183, 30 dez. 2022.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton: CRC Press, 2005.

LIMA, G. **Estudo de um Novo Eletrólito Polimérico em Forma de Filme Autossustentável: Poli(óxido de etileno)-Tungstato de Sódio**. Dissertação—Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, fev. 2016.

LIU, Xin Yu *et al.* Ionic conductivity regulating strategies of sulfide solid-state electrolytes. **Energy Storage Materials**, v. 72, p. 103742, 1 set. 2024.

LIU, Yanbo *et al.* Ion exchange membranes as electrolyte for high performance Li-ion batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 10, p. 9007–9013, 20 set. 2012.

LU, Tiantian *et al.* Designing polymer electrolytes for advanced solid lithium-ion batteries: recent advances and future perspectives. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 7, n. 18, p. 3937–3957, 11 set. 2023.

MA, Di *et al.* HEC/PAM hydrogel electrolyte toward regulating the surface of zinc negative electrode for inhibited dendrite in zinc-ion batteries. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 35, n. 2, p. 1–13, 1 jan. 2024.

MAYORAL, E.; VELÁZQUEZ, J. D. H.; GOICOCHEA, A. G. The viscosity of polyelectrolyte solutions and its dependence on their persistence length, concentration and solvent quality. **RSC Advances**, v. 12, n. 55, p. 35494, 13 dez. 2022.

MENDES, J. P. *et al.* Structural, morphological, ionic conductivity, and thermal properties of pectin-based polymer electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 643, n. 1, p. 266–273, 2017.

METROHM. **Autolab PGSTAT302N** | **Metrohm**. Disponível em: <https://www.metrohm.com/pt_br/products/a/ut30/aut302n_s.html>. Acesso em: 10 jun. 2025.

MONDAL, Sanjoy *et al.* Thermally stable electrochromic devices using Fe(II)-based metallo-supramolecular polymer. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 2019.

MORENO, J. Serra *et al.* Composite PEO_n:NaTFSI polymer electrolyte: Preparation, thermal and electrochemical characterization. **Journal of Power Sources**, v. 248, p. 695–702, 2014.

MORTIMER, Roger J. Electrochromic materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 41, n. Volume 41, 2011, p. 241–268, 4 ago. 2011.

MORTIMER, Roger J.; ROSSEINSKY, David R.; MONK, Paul M. S. **Electrochromic Materials and Devices**. Wiley: VCH Verlag GmbH & Co, 2015.

MUTHUKRISHNAN, M. *et al.* Synthesis and characterization of pectin-based biopolymer electrolyte for electrochemical applications. **Ionics**, v. 25, n. 1, p. 203–214, 21 jan. 2019.

NASCIMENTO, E. P. Sustentabilidade: o campo de disputa de nosso futuro civilizacional. **IRD Éditions**, p. 415–433, 2012.

NEJNERU, Carmen *et al.* Study on the Thermal Fatigue Effect of Carboxymethylcellulose Solution Media Dissolved in Water as a Quenching Cooling Medium. **Applied Sciences 2023, Vol. 13, Page 6021**, v. 13, n. 10, p. 6021, 14 maio 2023.

NGUYEN, Thi Khanh Ly; PHAM-TRUONG, Thuan Nguyen. Recent Advancements in Gel Polymer Electrolytes for Flexible Energy Storage Applications. **Polymers 2024, Vol. 16, Page 2506**, v. 16, n. 17, p. 2506, 3 set. 2024.

NOOR, N. A. M.; ISA, M. I. N. Investigation on transport and thermal studies of solid polymer electrolyte based on carboxymethyl cellulose doped ammonium

thiocyanate for potential application in electrochemical devices. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 16, p. 8298–8306, 2019a.

PALAGONIA, M. S. *et al.* Comparison between cyclic voltammetry and differential charge plots from galvanostatic cycling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 847, p. 113170, 2019.

PASINI CABELLO, S. D. *et al.* Influence of Pectin as a green polymer electrolyte on the transport properties of Chitosan-Pectin membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1759–1768, 10 fev. 2017.

PAWLICKA, A.; VIEIRA, D. F.; SABADINI, R. C. Gelatin-HCl biomembranes with ionic-conducting properties. **Ionics**, v. 19, n. 12, p. 1723–1731, 2013.

PEPPAS, N. A. *et al.* Hydrogels in pharmaceutical formulations. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 50, n. 1, p. 27–46, 3 jul. 2000.

PUGUAN, John Marc C.; CHUNG, Wook Jin; KIM, Hern. Ion-conductive and transparent PVdF-HFP/silane-functionalized ZrO₂ nanocomposite electrolyte for electrochromic applications. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 236–244, 1 abr. 2016.

RAJAHMUNDY, Ganesh K.; PATRA, Tarak K. Understanding Ion Distribution and Diffusion in Solid Polymer Electrolytes. **Langmuir**, v. 40, n. 36, p. 18942–18949, 10 set. 2024.

RANI, M. S. A. *et al.* Investigation of biosourced carboxymethyl cellulose-ionic liquid polymer electrolytes for potential application in electrochemical devices. **Ionics**, v. 22, n. 10, p. 1855–1864, 1 out. 2016.

RAPHAEL, Ellen *et al.* Agar-based films for application as polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1455–1459, 25 jan. 2010.

RAQUEL OSHIO. **Polímeros: conceito, classificação, propriedades e reações químicas.** Disponível em:

<<https://vestibulares.estrategia.com/portal/materias/quimica/polimeros/>>.

Acesso em: 7 jun. 2025.

RASALI, N. M. J.; SAMSUDIN, A. S. Ionic transport properties of protonic conducting solid biopolymer electrolytes based on enhanced carboxymethyl cellulose - NH₄Br with glycerol. **Ionics**, v. 24, n. 6, p. 1639–1650, 2018.

RAYUNG, Marwah *et al.* Bio-based polymer electrolytes for electrochemical devices: Insight into the ionic conductivity performance. **Materials**, v. 13, n. 4, 2020.

RODRIGUES, L. C. G. **NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes** Universidade do Minho, Tese de doutoramento. Braga: [S.n.].

SAKAJIRI, T.; INOUE, K. **Carboxymethyl cellulose and/or salt thereof, electrode composition for nonaqueous electrolyte secondary batteries, electrode for nonaqueous electrolyte secondary batteries, and nonaqueous electrolyte secondary battery.** , 12 jun. 2023. . Acesso em: 25 ago. 2025

SAMSUDIN, A. S.; SAADIAH, M. A. Ionic conduction study of enhanced amorphous solid bio-polymer electrolytes based carboxymethyl cellulose doped NH₄Br. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 497, n. February, p. 19–29, 2018.

SAZALI, N. *et al.* Degradation and stability of polymer: A mini review. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 788, n. 1, p. 012048, 1 abr. 2020.

SCROSATI, Bruno; GARCHE, Jürgen. Lithium batteries: Status, prospects and future. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 2419–2430, 1 maio 2010.

SELVALAKSHMI, S. *et al.* Biopolymer agar-agar doped with NH₄SCN as solid polymer electrolyte for electrochemical cell application. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 15, p. 1–10, 2017.

SHABANOV, Nabi S. *et al.* Lignin-based gel polymer electrolyte for cationic conductivity. **Polymers**, v. 13, n. 14, p. 2306, 2 jul. 2021.

SHAMSUDIN, I. J. *et al.* Bifunctional ionic liquid in conductive biopolymer based on chitosan for electrochemical devices application. **Solid State Ionics**, v. 278, p. 11–19, 2015.

SHAO, Xiongchao *et al.* A highly transparent and stretchable electrolyte with photoetching patterning function for electrochromic energy storage application. **Journal of Power Sources**, v. 645, p. 237143, 30 jul. 2025.

SHAO, Yunqi *et al.* Ion Transport in Polymer Electrolytes: Building New Bridges between Experiment and Molecular Simulation. **Accounts of Chemical Research**, v. 57, n. 8, p. 1123–1134, 16 abr. 2024.

SHETTY, Supriya K. *et al.* Dielectric relaxations and ion transport study of NaCMC:NaNO₃ solid polymer electrolyte films. **Ionics**, v. 27, n. 6, p. 2509–2525, 1 jun. 2021a.

SHETTY, Supriya K.; ISMAYIL; NOOR, I. M. Effect of new crystalline phase on the ionic conduction properties of sodium perchlorate salt doped carboxymethyl cellulose biopolymer electrolyte films. **Journal of Polymer Research**, v. 28, n. 11, p. 1–14, 1 nov. 2021.

SIVA KUMAR, J. *et al.* Preparation and study of properties of polymer electrolyte system (PEO + NaClO₃). **Materials Letters**, v. 60, n. 28, p. 3346–3349, 2006.

TODA MATÉRIA. **Tabela Periódica Completa e Atualizada 2025**. Disponível em: <<https://www.todamateria.com.br/tabela-periodica/>>. Acesso em: 14 jul. 2025.

TYRRELL H. J. V. Diffusion and viscosity in the liquid phase. **Science Progress**, v. 67, p. 271–293, 1981.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS. **Central Analítica UFPel – Módulo Química » Infravermelho**. Disponível em: <<https://wp.ufpel.edu.br/centralanaliticaquimica/equipamentos/infravermelho/>>. Acesso em: 10 jun. 2025.

VANDEGINSTE, Veerle; WANG, Junru. A Review of the Synthesis of Biopolymer Hydrogel Electrolytes for Improved Electrode–Electrolyte Interfaces in Zinc-Ion Batteries. **Energies 2024, Vol. 17, Page 310**, v. 17, n. 2, p. 310, 8 jan. 2024.

VIJAYA, N. *et al.* Proton-conducting biopolymer electrolytes based on pectin doped with NH₄X (X=Cl, Br). **Ionics**, v. 23, n. 10, p. 2799–2808, 1 out. 2017.

WANG, Jen Yuan; WANG, Min Chuan; JAN, Der Jun. Synthesis of poly(methyl methacrylate)-succinonitrile composite polymer electrolyte and its application for flexible electrochromic devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 160, p. 476–483, 1 fev. 2017.

XU, Kang. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 23, p. 11503–11618, 10 dez. 2014.

XU, Mingwei *et al.* Engineering chitosan into a recyclable and flame-resistant gel electrolyte via a dual cross-linking strategy for flexible supercapacitors. **Green Chemistry**, v. 26, n. 2, p. 918–926, 22 jan. 2024.

XU, Ting *et al.* Biopolymer-based hydrogel electrolytes for advanced energy storage/conversion devices: Properties, applications, and perspectives. **Energy Storage Materials**, v. 48, p. 244–262, 1 jun. 2022.

YANG, Jianming *et al.* Optical–Thermal Performance and Energy Efficiency of Electrochromic Glazing in Hot Summer and Warm Winter Residential Buildings. **Sustainability 2025, Vol. 17, Page 1705**, v. 17, n. 4, p. 1705, 18 fev. 2025.

YASMIN, Nur *et al.* Electrical Studies of Carboxy Methycellulose-Chitosan Blend Biopolymer Doped Dodecyltrimethyl Ammonium Bromide Solid Electrolytes. **American Journal of Applied Sciences Original Research Paper**, 2015.

YOUNG, Robert J.; LOVELL, Peter A. INTRODUCTION TO POLYMERS, Third Edition. **Introduction to Polymers, Third Edition**, p. 1–653, 1 jan. 2011.

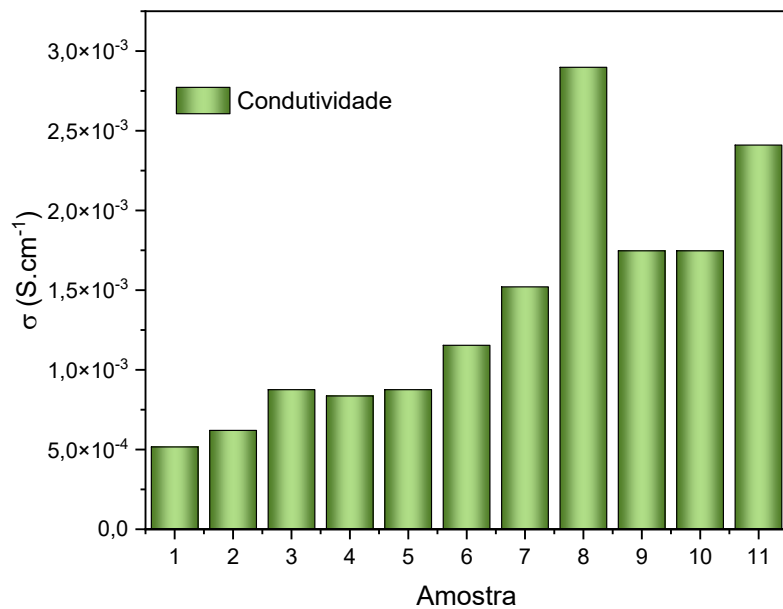
YUAN, Meng *et al.* Synergistic Electric and Thermal Effects of Electrochromic Devices. **Micromachines 2022, Vol. 13, Page 2187**, v. 13, n. 12, p. 2187, 10 dez. 2022.

ZHONG, Guoqiang *et al.* Cellulose-based gel-type electrolyte fabricated by lyophilization to enable uniform Li⁺ ion flux distribution for stable Li metal anodes with high-rate capability. **Applied Materials Today**, v. 30, p. 101705, 1 fev. 2023.

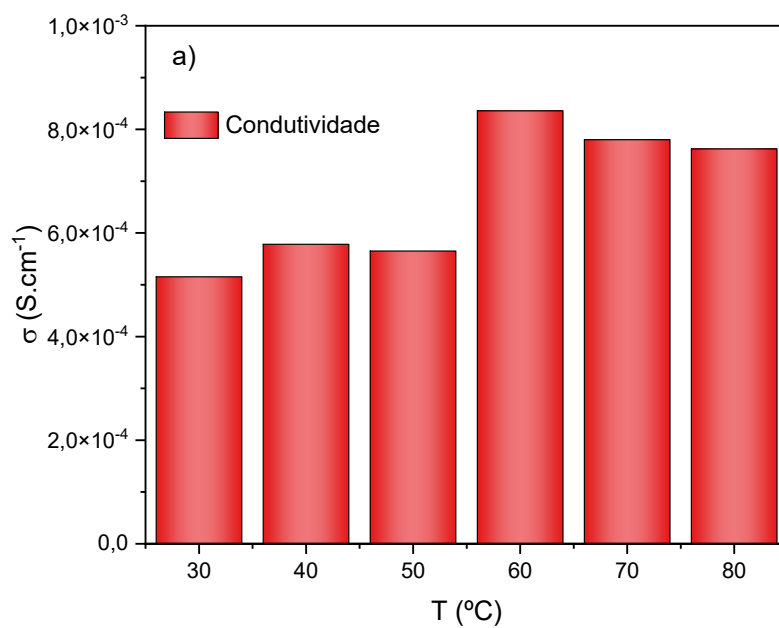
ZHU, Y. S. *et al.* Natural macromolecule based carboxymethyl cellulose as a gel polymer electrolyte with adjustable porosity for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 288, p. 368–375, 15 ago. 2015.

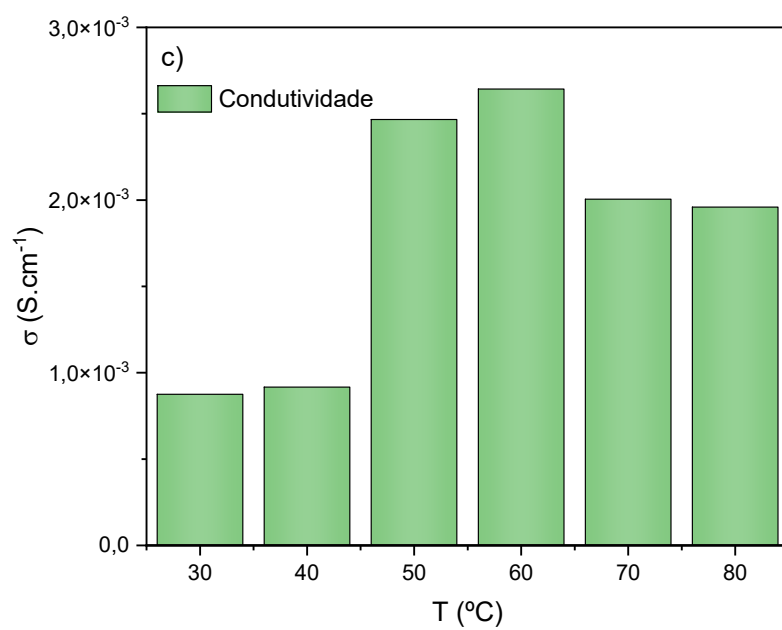
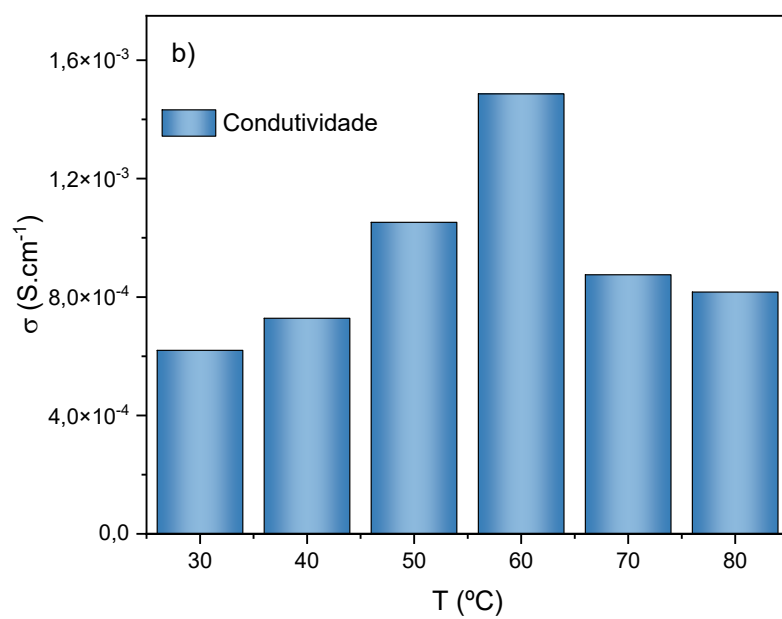
I. Anexo

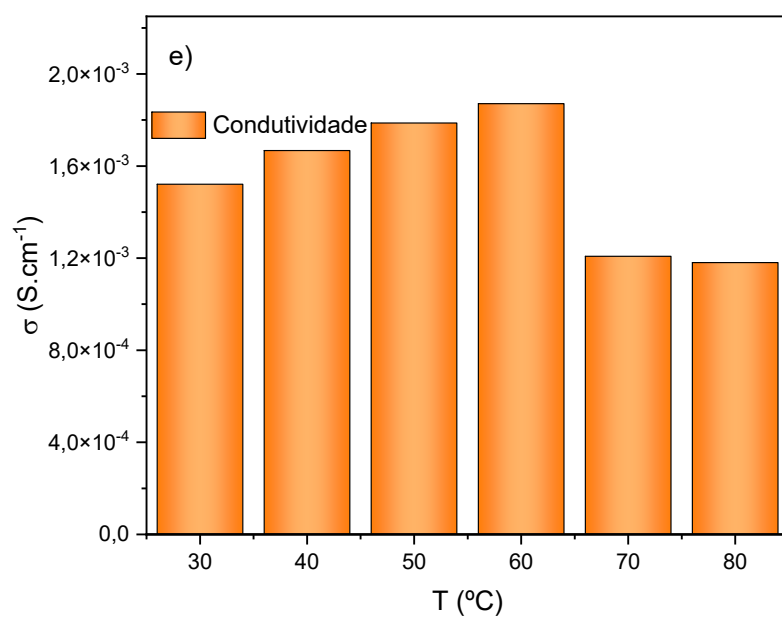
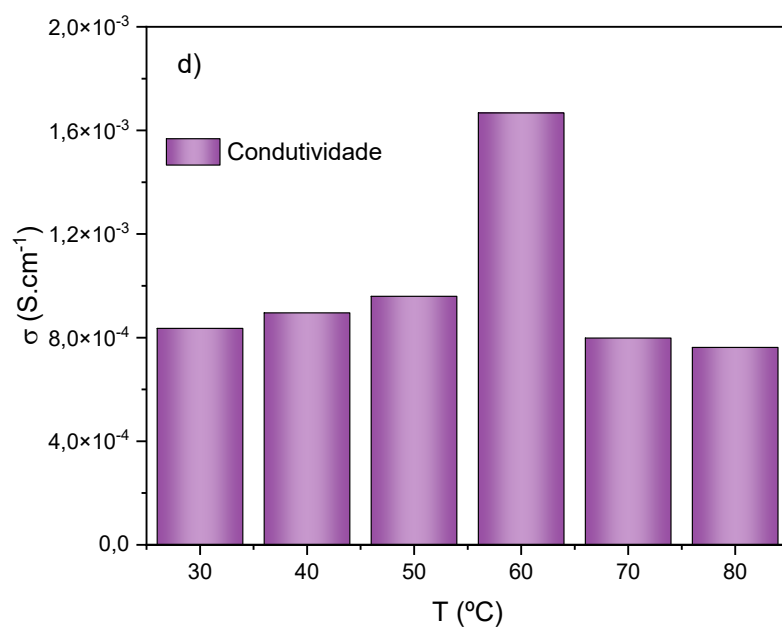
5.5.1 Condutividade das amostras a temperatura ambiente.

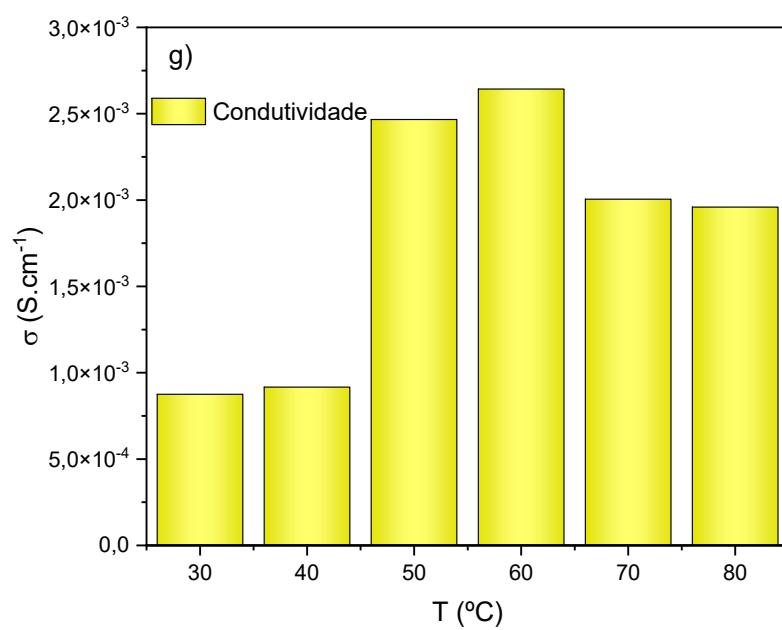
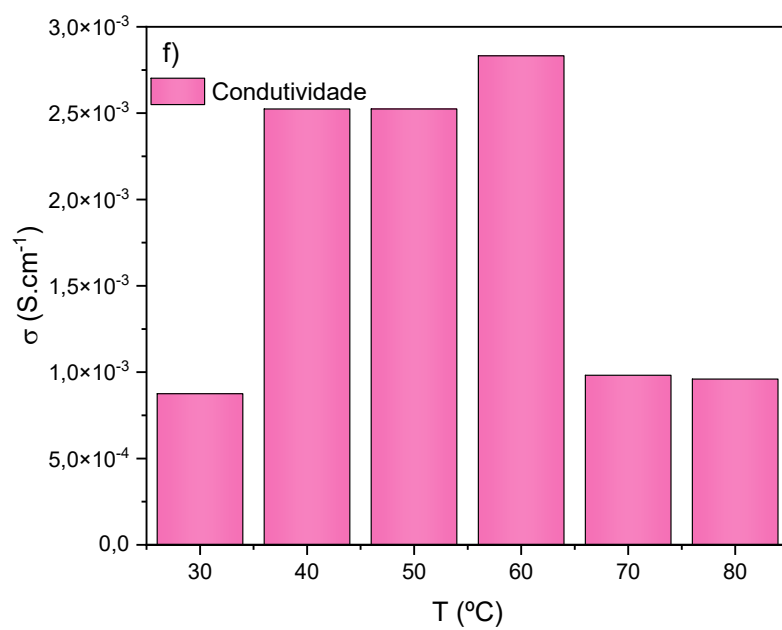


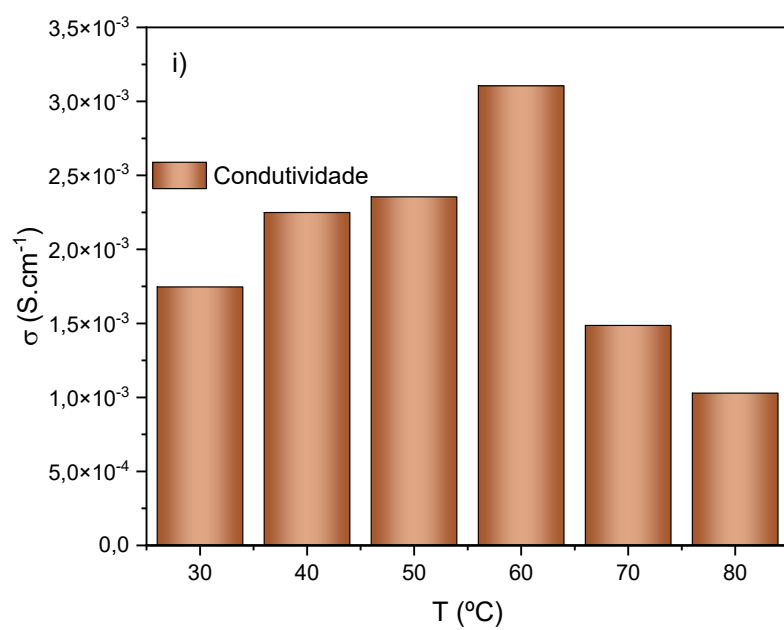
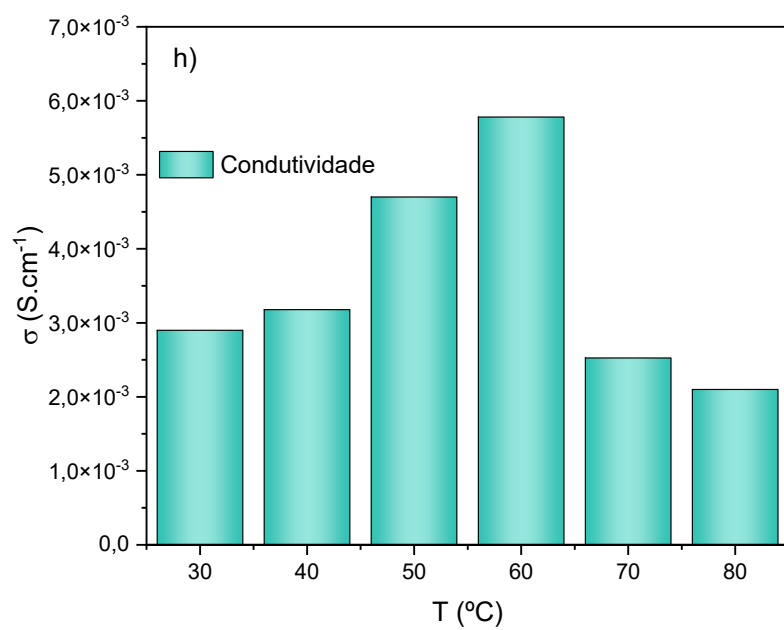
5.5.2 Condutividade das amostras a temperaturas ambiente, 40, 50, 60, 70 e 80 °C.

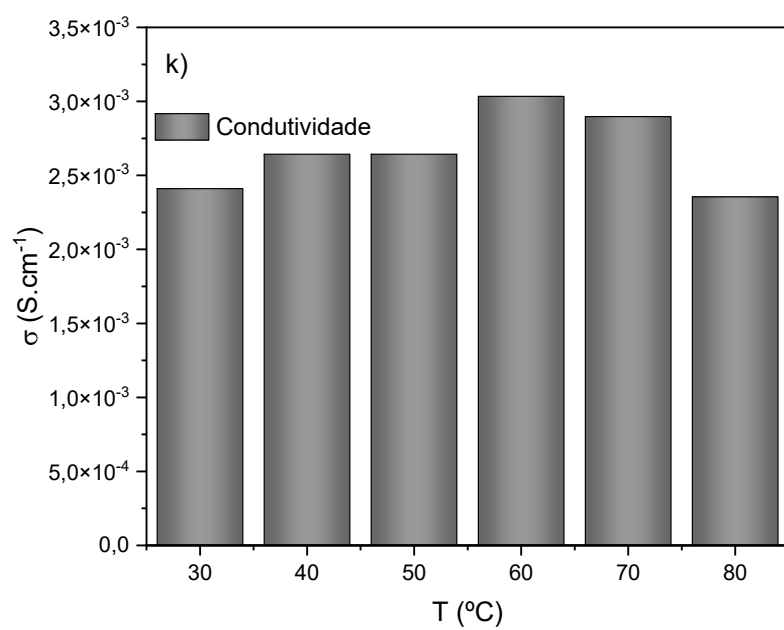
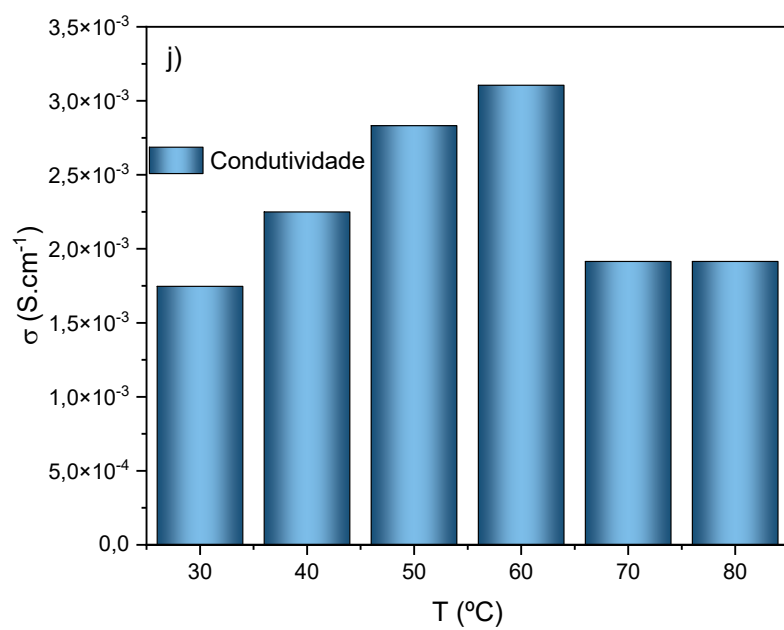












II. Anexo

Lista de Publicações (2021 – 2025)

1. NETTO, M.S.; BRUM, R.S.; PORTO, J.S.; LINDEMANN, D.S.; TRASSANTE, F.C.; DOMINGUES, A.M.B.; KRÜGER, L.U.; PAWLICKA, A.; AVELLANEDA, C.O. **Numerical analysis of thermoenergetic performance of a hybrid system with earth-air heat exchanger and electrochromic devices.** *Applied Thermal Engineering*, v. 1, p. 12829, 2025.
2. SCHNEIDER, ERIKA V.; BALBONI, RAPHAEL D.C.; LEMOS, RAFAELA M.J.; KRÜGER, LUANA U.; POLETTI, TAÍS; LOPES, BRUNO V.; CAMARATTA, RUBENS; TAMBORIM, SÍLVIA M.M.; CARRENO, NEFTALI L.V.; AVELLANEDA, CÉSAR O.; CHOLANT, CAMILA M. **Study of the inhibitory effect of tetracycline hydrochloride on mild steel in HCl, HNO₃, H₂SO₄ and NaCl solutions.** *Journal of Building Engineering*, v. 97, p. 110708, 2024.
3. KRÜGER, LUANA U.; SCHNEIDER, ERIKA V.; LEMOS, RAFAELA M. J.; RODRIGUES, MARCO P.; CHOLANT, CAMILA M.; FLORES, WLADIMIR H.; GÜNDEL, ANDRÉ; PAWLICKA, AGNIESZKA; AVELLANEDA, CÉSAR O. **Electrochemical study of MoO₃ and MoO₃:Li⁺ thin films: the influence of lithium ions.** *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, v. 35, p. 1855, 2024.
4. PERES, LEANDRO L.; CHOLANT, CAMILA M.; LEMOS, RAFAELA M.J.; RODRIGUES, MARCO P.; KRÜGER, LUANA U.; PEREIRA, RICHARD; FLORES, WLADIMIR H.; GÜNDEL, ANDRÉ; DA SILVA, DOUGLAS L.; PAWLICKA, AGNIESZKA; AVELLANEDA, CÉSAR O. **Effect of ZnO dopant on V₂O₅:ZnO films electrochromic properties.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 1, p. 128423, 2023.
5. CHOLANT, CAMILA M.; RODRIGUES, MARCO P.; BALBONI, RAPHAEL D. C.; KRÜGER, LUANA U.; LEMOS, RAFAELA M. J.; LOPES, DANIELE F.; PAWLICKA, AGNIESZKA; AVELLANEDA, CÉSAR O. **Study of the effect of LiClO₄ concentration on the ionic transport of solid polymer electrolyte based on poly(vinyl alcohol)/gum Arabic.** *Ionics*, v. 1, p. 1-15, 2022.
6. KRÜGER, L.U.; CHOLANT, C.M.; RODRIGUES, M.P.; GOMEZ, J.A.; LANDARIN, D.M.; LUCIO, C.S.; LOPES, D.F.; BULHÕES, L.O.S.; AVELLANEDA, C.O. **Photochromism of doped and undoped WO₃ sol-**

- gel films: Determination and analysis of optical constants.** *Optical Materials*, v. 128, p. 112357, 2022.
7. RODRIGUES, MARCO P.; CHOLANT, CAMILA M.; KRÜGER, LUANA U.; RODRIGUES, LOURENZO M.; GOMEZ, JAVIER A.; PROLO FILHO, JOÃO F.; FLORES, WLADIMIR H.; GÜNDEL, ANDRÉ; PAWLICKA, AGNIESZKA; AVELLANEDA, CÉSAR O. **A Diffusional Study of Electrochromical Effect and Electrointercalation of Li⁺ Ions in WO₃ Thin Films.** *Journal of Electronic Materials*, v. 1, p. 1, 2021.
 8. BALBONI, RAPHAEL D.C.; CHOLANT, CAMILA M.; KRÜGER, LUANA U.; MOURA, ELTON A.; MARON, GUILHERME K.; FLORES, WLADIMIR H.; GÜNDEL, ANDRÉ; GATTO, DARCI A.; PAWLICKA, AGNIESZKA; AVELLANEDA, CESAR A.O.; ANDREAZZA, ROBSON. **Influence of Weathering and Temperature on the Electrochemical and Microscopical Characteristics of CeO₂ and CeO₂:V₂O₅ Sol-Gel Thin Films.** *Materials Research Bulletin*, v. 1, p. 111432, 2021.