

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Centro de Desenvolvimento Tecnológico- CDTEC

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

**Preparação e Caracterização de Eletrólitos Sólidos Poliméricos
à Base de Goma Xantana**

Fabiele Collovini Tavares

Pelotas, 2015

FABIELE COLLOVINI TAVARES

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS
SÓLIDOS POLIMÉRICOS À BASE DE GOMA XANTANA**

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

Área de concentração: Materiais
Nanoestruturados

Orientador: Prof. Dr. César O. Avellaneda

Pelotas, 2015

Banca Examinadora:

Prof. Dr. César O. Avellaneda (orientador), UFPel- Engenharia de Materiais

Prof.^a Dra. Gracélie A. Serpa Schulz, UFPel- CCQFA

Prof. Dr. André Ricardo Fajardo, UFPel- CCQFA

Suplente:

Prof. Dr. Neftalí V. Carrenõ, UFPel- Engenharia de Materiais

Dedico este trabalho a minha querida e sempre amada Vó Nicóta, que foi e sempre será meu maior exemplo de amor, garra e perseverança. Uma grande mulher que representa parte do que eu sou.

In memoriam

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus que me deu força e coragem pra sempre seguir em frente e principalmente sabedoria e discernimento para passar por mais esta etapa.

Ao Professor César Avellaneda por ter acreditado e confiado na minha capacidade, pela orientação, amizade, apoio e muita compreensão ao desenvolver deste projeto.

Aos meus pais, Paulo e Eliane, por serem as pessoas mais importantes da minha vida, que nunca pouparam esforços para que eu conseguisse alcançar meus objetivos, e que o amor e a dedicação sempre me inspiraram a seguir em frente.

À minha irmã Franciele pelo amor e pelo incentivo com palavras que me inspiravam nos momentos mais difíceis.

Aos meus sobrinhos, Rafaella e Arthur, que sempre me dão a recarga de alegria e amor.

Ao meu namorado Bruno, que entendeu minha ausência muitas vezes, pelo amor, amizade e companheirismo.

As amigas verdadeiras que a Química me proporcionou, que no decorrer deste último ano, além das muitas risadas, me auxiliaram com conselhos e no esclarecimento de dúvidas: Jordana, Lara Montenegro, Bruna, Lara Loguercio, Gabriele, Gabriela, Anderson e Richard.

À minha “bixete” e querida amiga Dóris por ser a principal pessoa envolvida na idealização e concretização deste trabalho.

A todos os colegas e amigos que a Engenharia de Materiais me trouxe, principalmente a Marília, Paula, Camila Corrêa e o Raphael.

Aos colegas e amigos de laboratório: Daiane, Rafaela, Talita, Camila S., Cristiane, Izabel, Juliana, Vinicius, Ricardo e Bruno.

Ao professor Diego Alves e ao professor Cláudio e suas alunas Bruna Goldani e Bruna Pacheco pelo empréstimo do ultrassom de sonda.

As secretárias do PPGCEM: Sandra e Ana.

À Juliana Zanol pelas medidas de DRX, pela amizade e pelos conselhos.

À Cátia do CCQFA pelas análises térmicas.

Ao CEME-Sul FURG pelas análises de MEV.

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

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

À UFPel e ao PPGCEM pela concretização de mais esta etapa e também pelo auxílio financeiro a eventos.

MUITO OBRIGADA!

*“Força pra lutar, fé para vencer
Quantos dragões nós iremos combater?
Força pra lutar fé para vencer
Na mão de Deus tudo pode acontecer”
Chorão- Charlie Brown Jr.*

Contribuições em Congressos

1. TAVARES, F.C.; DÖRR, D.S.; AVELLANEDA, C.O. *Eletrólitos Sólidos à Base de Xantana*. In: **XV Encontro de Pós-Graduação- UFPel**, 2013, Pelotas- RS, Brasil.
2. TAVARES, F.C.; DÖRR, D.S.; AVELLANEDA, C.O. *Obtenção e Caracterização de Eletrólitos sólidos à Base de Xantana*. In: **XVI Encontro de Pós-Graduação- UFPel**, 2014, Pelotas- RS, Brasil. (Trabalho Destaque: 3º lugar na área Engenharias.)
3. TAVARES, F.C.; DÖRR, D.S.; AVELLANEDA, C.O.; CALDEIRA, I.M. *Conductivity study of Xanthan-based polymer electrolyte*. In: **XIV Latin American Symposium on Polymers and XII Ibero American- SLAP**, 2014, Porto de Galinhas- PE, Brasil.
4. TAVARES, F.C.; DÖRR, D.S.; AVELLANEDA, C.O. *Conductivity study of Xanthan-based polymer electrolyte*. In: **4th French Brazilian Meeting on Polymers- FBPOL**, 2014, Florianópolis- SC, Brasil.
5. TAVARES, F.C.; DÖRR, D.S.; AVELLANEDA, C.O. *Estudo da Condutividade Iônica de Eletrólitos Sólidos à Base de Xantana*. In: **Difusão da Nanotecnologia no Desenvolvimento e Estudo de Sistemas Convencionais e Materiais Avançados**, 2014, Pelotas-RS, Brasil.

Resumo

TAVARES, Fabiele Collovini. “Preparação e Caracterização de Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Goma Xantana”. 2015, 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

O presente trabalho propôs o estudo e a caracterização de novos eletrólitos sólidos poliméricos à base de goma xantana, para o uso em dispositivos eletrocromicos. A goma xantana é um polissacarídeo conhecido por sua utilização em diversos ramos industriais, destacando a indústria de alimentos; as soluções formadas a partir da goma xantana são transparentes, de alta viscosidade e estáveis, mesmo em diferentes condições do meio, como pH e a temperatura. Para a formação dos filmes poliméricos, além da goma xantana, foi utilizado etilenoglicol como plastificante e glutaraldeído como agente reticulante. Como fonte de prótons, para promover a condução iônica, foi utilizado ácido acético. Os eletrólitos foram caracterizados primeiramente por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para determinar a condutividade iônica em função da concentração da espécie móvel (prótons do ácido) e em função da temperatura. Difratomia de raios-x foi realizada para determinar se os eletrólitos apresentavam um caráter amorfo ou cristalino. Também, foram realizadas análises térmicas (DSC e TGA) para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) e a degradação térmica dos eletrólitos. Foram realizadas medidas espectrofotométricas (UV-Vis) para determinar a transparência dos eletrólitos. Para o estudo da morfologia e rugosidade foram realizadas as análises da superfície dos eletrólitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Os melhores resultados foram apresentados pelo eletrólito com a adição de 50% de ácido acético em massa, obtendo uma condutividade iônica à temperatura ambiente de $7,93 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ e com o incremento da temperatura à 80°C a condutividade foi de $3,06 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. O eletrólito apresentou um caráter predominantemente amorfo e a transmitância na região do visível foi de 80%. A temperatura de transição vítrea foi de -87°C e a temperatura de degradação de 134°C . Através das micrografias da superfície do eletrólito observou-se a ausência de rachaduras, sendo uma superfície homogênea. O mecanismo de condução iônica apresentado pelo eletrólito foi do tipo Arrhenius. Os resultados obtidos mostram que os eletrólitos sólidos poliméricos à base de goma xantana são promissores para a aplicação em dispositivos eletrocromicos.

Palavras-chave: eletrólitos sólidos; goma xantana; dispositivo eletrocromico.

Abstract

TAVARES, Fabiele Collovini. “**Preparation and Characterization Solid Polymer Electrolytes Based of Xanthan Gum**”. 2015, 88f. Dissertation (Master Degree in Material Science and Engineering) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

This research proposes the study and characterization of a new solid polymeric electrolytes xanthan gum based for use in electrochromic devices. Xanthan gum is a polysaccharide known for its use in various industries, recommending the food industry; the solution formed from the xanthan gum is transparent with high viscosity and stability, even in different conditions of the environment, for example pH and temperature. For the formation of polymer films, in addition to the xanthan gum, ethylene glycol was used as plasticizer and glutaraldehyde as crosslinking agent. To promote the ionic conduction, acetic acid was used as a source of protons. Electrolytes were first characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to determine the ionic conductivity versus concentration (acid protons) and a function of temperature. X-ray diffraction was performed to determine if the electrolyte had an amorphous or crystalline character. In addition, a thermal analysis was conducted (DSC and TGA) to determine the glass transition temperature (T_g) and thermal degradation of the electrolyte. Spectrophotometric measurements (UV-Vis) were performed to determine the transparency of electrolytes. The morphology and roughness were studied by analysis of the surface of the electrolyte by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The best results were presented by electrolyte with the addition of 50% acetic acid by weight, obtaining an ionic conductivity at room temperature of $7,93 \times 10^{-5}$ S/cm and with the increase in temperature to 80 °C, the conductivity was $3,06 \times 10^{-4}$ S/cm. The electrolyte presented a predominantly amorphous character and the transmittance in the visible region was 80%. The glass transition temperature was -87 °C and the degradation temperature was 134 °C. Through the micrographs surface of the electrolyte, the absence of cracks were observed, resulting in a homogeneous surface. The ionic conduction mechanism presented by the electrolyte was the type Arrhenius. The results shown that solid polymeric electrolytes based on xanthan gum are promising for application in electrochromic devices

Keywords: Solid electrolyte; xanthan gum; electrochromic device.

Lista Figuras

Figura 1	Princípio de funcionamento dos dispositivos eletrocromicos.....	25
Figura 2	Dispositivo eletrocromico.....	26
Figura 3	Estrutura e funcionalidade do dispositivo eletrocromico.....	28
Figura 4	Exemplo de implementação de janelas eletrocromicas	30
Figura 5	Tipos de processo de solvatação dos cátions de lítio (Li^+) pelos átomos de oxigênio de uma cadeia polimérica (a) e de duas cadeias poliméricas (b)	35
Figura 6	Representação de uma ligação cruzada (<i>cross-link</i>)	39
Figura 7	Unidade estrutural (monômero) do polissacarídeo de goma xantana.....	44
Figura 8	Fluxograma da preparação dos eletrólitos sólidos poliméricos.....	48
Figura 9	Análise numérica utilizando eixos imaginários e reais.....	50
Figura 10	Diagrama de impedância. Z'' componente imaginário de impedância e Z' componente real da impedância.....	51
Figura 11	Porta amostra utilizado para realização da EIE.....	52
Figura 12	Polímero com regiões cristalinas e regiões amorfas.....	53
Figura 13	Exemplo para determinar a T_g	56
Figura 14	Eletrólito sólido polimérico à base de goma xantana.....	60
Figura 15	Condutividade dos ESP em função da concentração de ácido acético (%massa)	62
Figura 16	Impedância complexa dos eletrólitos com diferentes quantidades de ácido acético (%massa) à temperatura ambiente.....	63
Figura 17	Medida de impedância para eletrólito com 50% de ácido acético(a) e região de baixas frequências (b).....	64
Figura 18	Impedância complexa em diferentes temperatura para o eletrólito com ácido acético na concentração de 50% em massa.....	65
Figura 19	Log da condutividade em função da temperatura para ESP com diferentes concentrações de ácido acético (% massa)	66
Figura 20	Energia de ativação versus concentração de ácido acético (%massa).....	67

Figura 21	Difratograma do pó da goma xantana.....	68
Figura 22	Difratogramas dos eletrólitos com diferentes quantidades de ácido acético (% massa) à temperatura ambiente.....	68
Figura 23	Curvas de TGA para eletrólitos com diferentes concentrações de ácido acético (% massa)	70
Figura 24	Curva de DTG (preto) e TGA (vermelho) do eletrólito com adição de 50% de CH ₃ COOH em massa.....	71
Figura 25	Curvas de DSC para eletrólitos com diferentes concentrações de ácido acético (% massa)	72
Figura 26	Espectros de UV-Vis para eletrólitos com diferentes quantidades de ácido acético (% em massa)	73
Figura 27	Micrografia do ESP com 0% de em massa CH ₃ COOH com aumento de (a)200x e (b)10.000X.....	74
Figura 28	Micrografia do ESP com 33,3% em massa de CH ₃ COOH com aumento de (a)200x e (b)10.000X.....	74
Figura 29	Micrografia do ESP com 50% em massa de CH ₃ COOH com aumento de (a)200x e (b)10.000X.....	75
Figura 30	Micrografia do ESP com 60% em massa de CH ₃ COOH com aumento de (a)200x e (b)10.000X.....	75
Figura 31	Micrografia do ESP com 66,6% em massa de CH ₃ COOH com aumento de (a)200x e (b)10.000X.....	75
Figura 32	Imagens de AFM para o eletrólito com adição de 0% em massa de CH ₃ COOH.....	76
Figura 33	Imagens de AFM para o eletrólito com adição de 33,3% em massa de CH ₃ COOH.....	76
Figura 34	Imagens de AFM para o eletrólito com adição de 50% em massa de CH ₃ COOH.....	77
Figura 35	Imagens de AFM para o eletrólito com adição de 60% em massa de CH ₃ COOH.....	77
Figura 36	Imagem de AFM para o eletrólito com adição de 66,6% em massa de CH ₃ COOH.....	77

Lista de tabelas

Tabela 1	Reagentes utilizados para preparação dos eletrólitos	47
Tabela 2	Composição dos eletrólitos à base de goma xantana	61

Lista de abreviaturas, símbolos e siglas

A	Área
AFM	Microscopia de Força Atômica
AgI	Iodeto de Prata
CCQFA	Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos
CEME-SUL	Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul
CeO ₂	Óxido de cério (IV)
CH ₃ COOH	Ácido Acético
D	Espaçamento das Camadas
DE	Dispositivo eletrocromico
DMC	Dimetilcarbonato
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTG	Derivada termogravimétrica
DRX	Difratometria de raios-x
E	Campo Elétrico
e ⁻	Elétron
E _a	Energia de Ativação
EC	Carbonato de Etileno
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ESP	Eletrólito Sólido Polimérico
F	Flúor
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro (III)
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
FURG	Universidade Federal do Rio Grande
H ⁺	Íon de hidrogênio ou próton
I	Corrente
I'	Eixo x real
I''	Eixo y imaginário

I ⁺	Íon
IrO ₂	Óxido de Irídio (IV)
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
K ⁺	Íon Potássio
L	Espessura
Li ⁺	Íon Lítio
LiBF ₄	Tetrafluorborato de lítio
LiClO ₄	Perclorato de lítio
Li ₃ N	Nitreto de Lítio
LiPF ₆	Hexafluoro fosfato de lítio
M	Massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MoO ₃	Óxido de molibdênio (VI)
N	Concentração
N ₂	Nitrogênio
Na ⁺	Íon Sódio
NaClO ₄	Perclorato de Sódio
Nb ₂ O ₅	Óxido de nióbio (V) ou pentóxido de nióbio
Ni(OH) ₂	Hidróxido de Níquel (II)
NiO	Óxido de níquel (II)
NRRL	<i>Northern Regional Research Laboratory</i>
PC	Carbonato de Propileno
PEGDME	Poli(etilenoglicol) dimetil éter
PEO	Poli (óxido de etileno)
Q	Carga do portador (cátion ou ânion)
R	Constante dos gases ideais
R _e	Resistência
T	Temperatura
T _g	Temperatura de Transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
TiO ₂	Dióxido de titânio
T _m	Temperatura de Fusão

UFPel	Universidade Federal de Pelotas
UV-Vis	Ultravioleta visível
V	Diferença de Potencial
VTF	Vogel-Tamman-Fulcher
WLF	Williams-Landel- Ferry
WO ₃	Óxido de tungstênio (VI)
Z	Impedância
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
Δ	Fator pré-exponencial
ΔC_p	Varição de capacidade calorífica
ΔE_a	Varição da Energia de Variação
λ	Comprimento de onda
σ	Condutividade
σ_e	Condutividade Elétrica
u	Mobilidade

Sumário

1.	Introdução	19
2.	Revisão Bibliográfica	22
2.1.	Eletrocromismo	22
2.2.	Dispositivos Eletrocromicos	24
2.3	Janelas Eletrocromicas	29
2.4	Eletrólitos Sólidos Poliméricos	31
2.5	Condução Iônica	34
2.6	Plastificantes	37
2.7	Agente Reticulante	38
2.8	Polímeros Naturais	40
2.9	Goma Xantana	43
3	Objetivos	46
3.1	Objetivo Geral	46
3.2	Objetivos Específicos	46
4	Materiais e Métodos	47
4.1	Materiais	47
4.2	Preparação dos Eletrólitos Sólidos Poliméricos	47
4.3	Caracterização dos Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Goma Xantana	48
4.3.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	49
4.3.2	Difratometria de Raios-X	52
4.3.3	Análises Térmicas	54
4.3.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	54
4.3.3.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	55
4.3.4	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	56
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57

4.3.6	Microscopia de Força Atômica (AFM)	58
5	Resultado e Discussão	60
5.1	Preparação dos Eletrólitos Sólidos Polimérico à Base de Goma Xantana.....	60
5.2	Caracterização dos Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Goma Xantana.....	61
5.2.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	61
5.2.2	Difratometria de Raios-X.....	67
5.2.3	Análises Térmicas.....	69
5.2.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	69
5.2.3.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	71
5.2.4	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	73
5.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	74
5.2.6	Microscopia de Força Atômica (AFM)	76
6.	Conclusões	79
7.	Referências Bibliográficas.....	81

1. Introdução

Os recursos energéticos e a previsível escassez dos mesmos são um dos assuntos com maior repercussão na sociedade atualmente. Isto porque, nos deparamos com uma população crescente que cada vez mais é impulsionada ao consumo de energia elétrica pela facilidade em adquirir eletrônicos. Outra explicação, e a mais mencionada, é escassez de chuvas que diminuem a capacidade das hidrelétricas, sendo esta a principal fonte de energia elétrica no Brasil.

Se torna necessário à procura de novas fontes de energia elétrica e também a otimização do consumo desta energia. A primeira opção implica na utilização de energia proveniente de fontes renováveis, como a energia eólica e a energia solar. A segunda inicia com a mudança dos hábitos de consumo da população evitando o desperdício, e também pode ser resolvida com eficácia através do uso de soluções tecnológicas, com o desenvolvimento de novos materiais e a otimização dos já existentes. (BALOUKAS, 2011)

O interesse em desenvolver tecnologias para o aproveitamento da luz solar, assim como a maximização da eficiência em seus processos de aproveitamento, vai além das questões ambientais. Esta renovada preocupação se deve também ao grande interesse por mercados especializados, tais como o automobilístico, aeroespacial, militar, de construção civil, entre outros, os quais parecem muito promissores em curto prazo, podendo haver grande movimentação financeira. (TORRESI, 2000)

Carmody (1996) em seu trabalho relata que há duas décadas o ramo da construção civil já se preocupava com essa questão, fazendo o uso de grandes fachadas de vidros em janelas para que houvesse um maior aproveitamento da luz solar para iluminar ambientes. Porém essas janelas representavam a principal fonte de ganho de calor no verão e significativa perda de calor no inverno, para contornar este problema são utilizados produtos e tecnologias com características fixas de absorção e reflexão de calor e luz, como os vidros coloridos, os termorefletores, os filmes de controle solar, as micro persianas, as janelas de caixilhos duplos e triplos.

Mais recentemente com o advento da tecnologia iniciou-se o uso de janelas inteligentes, fabricadas a partir de vidros eletrocromicos,

proporcionando aos usuários a possibilidade de interferência, uma vez que o vidro eletrocromico apresenta características distintas de transmissão à radiação solar, quando polarizado ou despolarizado. Dessa maneira, pode-se minimizar o consumo de energia de uma edificação, com a racionalização do uso de climatizadores e de iluminação artificial, considerando que, ao longo do dia, o usuário vai definir quando permitirá ou não a passagem da radiação solar. O uso dessas janelas diminui gastos com a iluminação e climatização de ambientes. (CARAM, 2003)

Dispositivos eletrocromicos são caracterizados pela mudança reversível de cor quando há aplicação de uma diferença de potencial ou corrente. Esse dispositivo é essencialmente uma célula eletroquímica, onde o eletrodo de trabalho (eletrocromico) está separado do contra-eletrodo por um eletrólito (sólido, gel ou líquido) e a mudança de cor ocorre devido ao carregamento e descarregamento da célula eletroquímica. (GRANQVIST,1995,2014)

O eletrólito sólido à base de polímeros, consiste em um ácido ou sal disperso em uma matriz polimérica a qual pode conduzir íons, sendo uma alternativa eficiente para substituir os eletrólitos líquidos e cristais inorgânicos atualmente utilizados. Nos dispositivos eletrocromicos, o eletrólito desempenha as funções de separar, conduzir íons e de material aderente, assegurando um bom contato entre o reservatório de íons e a camada eletrocromica. (GRANQVIST,1995, 2014)

No âmbito do desenvolvimento sustentável, iniciou-se o uso de polímeros naturais, como polissacarídeos e proteínas, na obtenção de eletrólitos sólidos poliméricos. Visando a facilidade de obtenção por fontes renováveis, que são amplamente encontrados na natureza e materiais biodegradáveis.

Neste contexto, pode-se destacar a goma xantana, que é um polissacarídeo sintetizado por uma bactéria fitopatogênica, e possui extrema importância comercial. Sendo o polímero natural mais utilizado no ramo industrial no Brasil e no mundo. A goma xantana é caracterizada por ser um material não tóxico, com um baixo preço e biodegradável; forma soluções transparentes de alta viscosidade e estáveis, mesmo sob diferentes condições do meio, como pH e temperatura. (GARCÍA-OCHOA, 2000). Assim, a goma

xantana torna-se uma alternativa inovadora para o desenvolvimento de eletrólitos sólidos poliméricos para a utilização em dispositivos eletrocrômicos.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Eletrocromismo

Os materiais opticamente ativos que tem a absorção, a transmissão ou a reflexão controlável, tem despertado o interesse de diversas áreas de pesquisas. Esses materiais são chamados de cromógenos e têm a capacidade de mudarem suas propriedades ópticas de modo reversível em resposta a condições do meio, tais como mudança de temperatura (materiais termocrômicos), de luz (materiais fotocrômicos), de pressão (materiais barocrômicos) ou aplicação de uma corrente ou campo elétrico (materiais electrocrômicos). (TORRESI, 2000)

O mais promissor dentro os materiais cromógenos são os electrocrômicos, onde a mudança de coloração ocorre de uma forma reversível e persistente quando esses materiais são submetidos a uma mudança electroquímica. Essa mudança ocorre quando uma voltagem é aplicada, ou alternativamente, uma corrente passa através desses materiais. E deverá ser reversível quando a voltagem é removida ou quando a polaridade da voltagem ou corrente é invertida. (TORRESI, 2000)

A mudança de coloração neste tipo de material ocorre devido à presença de grupos ou moléculas cromógenas, que absorvem a perturbação elétrica e como resposta, alteram suas propriedades ópticas. O grande uso destes materiais é associado a sua estrutura, que frequentemente é amorfa e porosa, e apresentam condutividade iônica e eletrônica gerando uma rede aberta para rápida difusão iônica. (TORRESI, 2000)

O primeiro dispositivo electrocrômico descrito na literatura foi no ano de 1969, observado por Deb que descreveu o eletrocromismo em filmes amorfos de WO_3 evaporados termicamente. No seu experimento os filmes foram crescidos sobre quartzo com dois eletrodos de ouro nas bordas, e um campo elétrico intenso foi criado por uma diferença de potencial sobre estes eletrodos. Com essas condições observou que os filmes mudaram de transparentes para azuis. A coloração se dava inicialmente no cátodo e com a inversão do potencial este se tornava incolor com os filmes passando progressivamente de um estado isolante para condutor. O estudo também descreve a relação direta

da umidade do ambiente sobre a intensidade na coloração do material. Outra observação realizada foi que a coloração se tornava mais intensa em filmes amorfos, quando comparados com materiais cristalinos. A sua interpretação para os resultados obtidos foi que a mudança de coloração do material acontecia por causa da criação de centros de cor, provavelmente devido a elétrons em vacâncias de oxigênio. Os elétrons foram fornecidos pelo cátodo e o balanço de carga no interior das amostras foi conseguido mediante reação com a água da atmosfera, que permitiu incorporação de prótons na rede. Estudos posteriores mostraram que a mobilidade do próton é anormalmente alta em WO_3 , tornando sua coloração suficientemente rápida mesmo a temperatura ambiente. (QUINTANILHA, 2014)

A coloração de um material eletrocromico é controlada pela variação do número de cargas envolvidas na reação eletrocromica. Na literatura há diversas classificações de materiais eletrocromicos. Para Lampert (1984) os materiais eletrocromicos estão agrupados em três classes gerais: (1) a dos óxidos de metais de transição, (2) a dos materiais orgânicos e (3) a dos materiais intercalados (materiais orgânicos e inorgânicos). No entanto, para Donnadiu (1989) e Ziegler (1995) a classificação para esse tipo de material é baseada no mecanismo de coloração: (1) materiais de inserção de íons, os quais são filmes finos que mudam de cor via inserção rápida e reversível de íons e elétrons dentro do material, como por exemplo, o óxido de tungstênio (WO_3); e (2) sistemas de eletrodeposição reversível, sendo uma mudança de cor efetiva via deposição e dissolução de filmes finos sobre um substrato condutor transparente, como por exemplo: viológenos (compostos orgânicos de bases quaternárias específicas) e a prata. (TORRESI, 2000)

O mecanismo de coloração normalmente utilizado para janelas eletrocromicas é o de inserção de íons, em que as propriedades da coloração estão associadas à inserção ou extração de íons. Esse tipo de mecanismo é dividido em: eletrocromismo catódico que está relacionado com a inserção de íons, como WO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , MoO_3 e $Fe_2O_3-TiO_2$; e o eletrocromismo anódico deve-se à extração de íons, como por exemplo, IrO_2 , NiO e $Ni(OH)_2$. (TORRESI,2000)

Para avaliar a eficiência de um material eletrocromico é necessário que alguns parâmetros sejam considerados:

- Eficiência eletrocromica, a qual relaciona a quantidade de carga injetada com a variação de coloração produzida; sendo que, quanto maior a relação entre variação óptica e variação de carga, melhor a eficiência eletrocromica do sistema;
- Memória óptica, que diz respeito à persistência da coloração do material após a interrupção do estímulo elétrico;
- Tempo de resposta, definido como o tempo que o material leva para alterar sua coloração em resposta ao estímulo elétrico;
- Estabilidade e durabilidade, idealmente o material não deveria sofrer desgaste quando submetido a vários ciclos de alteração de cores.

Essas características não dependem somente da natureza do estado (líquido ou sólido) dos componentes, mas também de vários parâmetros, como os métodos de preparação, temperatura, mistura, estabilidade da interface líquido - sólido, cristalinidade, estequiometria, e aderência, além de outros. É difícil obter valores satisfatórios para todos os parâmetros ao mesmo tempo. Por isso, continuamente são realizados estudos de novos métodos de preparação de filmes eletrocromicos, novos materiais e componentes para os dispositivos, buscando a otimização dos materiais. (ARGUN, 2004)

2.2. Dispositivos Eletrocromicos

Nas últimas décadas vem aumentando as pesquisas para o uso de dispositivos eletrocromicos em diversas áreas industriais: no ramo automobilístico, como teto solares, vidros, espelhos retrovisores ou para brisas de refletância ajustáveis; em dispositivos de informação, como óculos eletrocromicos, mostradores e moduladores ópticos do tipo *displays*; na indústria aeroespacial, em visores e janelas para controle do brilho; e no ramo arquitetônico, em janelas inteligentes (*smart windows*), sendo o item com maior destaque. (AVELLANEDA, 1998; GRANQVIST, 1998)

As aplicações dos dispositivos podem ser divididas em três categorias principais: janelas, espelhos e *displays*. Na figura 1 é demonstrado o princípio de funcionamento desses três tipos de dispositivos eletrocromicos.

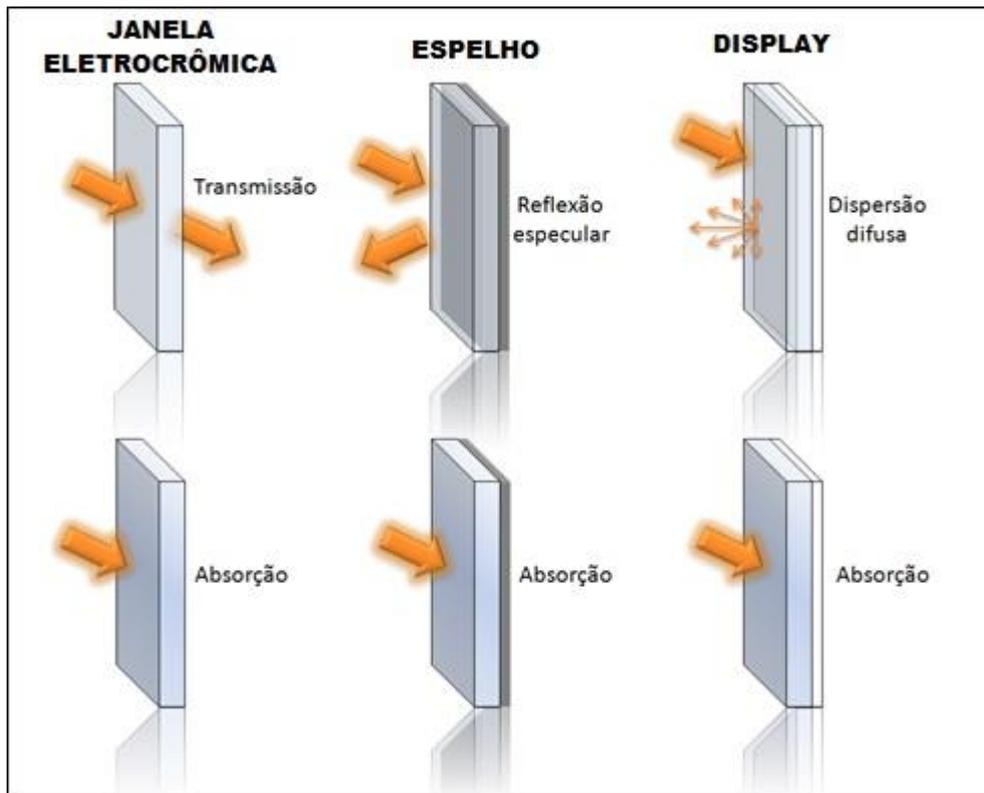


Figura 1- Princípio de funcionamento dos dispositivos eletrocrômicos.
 Fonte: GRANQVIST, 1998 (Adaptado).

As janelas eletrocrômicas têm como função principal reduzir a intensidade de transmissão luminosa visível ou infravermelha em ambientes fechados, diminuindo, dessa forma, o consumo de energia elétrica utilizado com iluminação e climatização. O espelho eletrocrômico funciona de modo a atenuar a intensidade luminosa por ele refletida e que, no caso da aplicação automotiva, oferece maior segurança aos motoristas para dirigir, evitando ofuscamento da visão. No caso do *display*, o princípio de funcionamento é semelhante ao espelho, sendo que, nesse caso, a radiação incidida se reflete de modo difuso e o material eletrocrômico tem como função variar a cor nele observada, de modo que este seja empregado, por exemplo, em painéis eletrônicos indicativos. (GRANQVIST,1998)

Em geral, os dispositivos eletrocrômicos são essencialmente uma célula eletroquímica, onde o eletrodo de trabalho é separado do contra-eletrodo por um eletrólito líquido ou sólido, e a mudança de cor ocorre devido a carga/descarga da célula eletroquímica através da aplicação de uma diferença de potencial. (MASTRAGOSTINO, 1993; GRANQVIST,2014)

Os dispositivos eletrocromicos são compostos por cinco camadas funcionais, as quais se encontram localizadas entre dois substratos, que podem ser vidro ou plástico. Cada substrato é revestido por uma fina camada condutora transparente, sendo que um deles é coberto por um filme eletrocromico (eletrodo de trabalho) e o outro por uma camada de contra-eletrodo. Esses sistemas são separados por um eletrólito. Na figura 2 está demonstrado esquematicamente um dispositivo eletrocromico. (GRANQVIST, 2008)

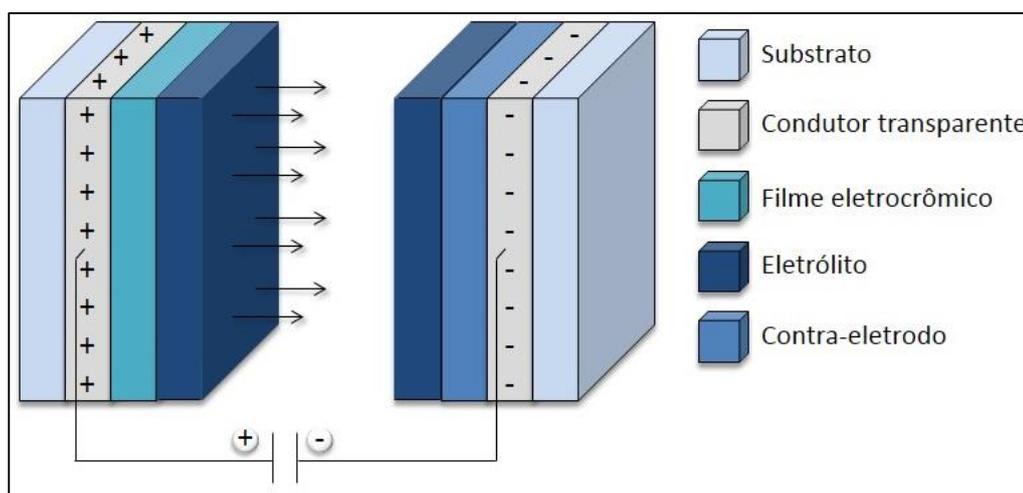


Figura 2- Dispositivo eletrocromico.
Fonte: GRANQVIST, 2008 (Adaptado).

O condutor transparente geralmente é composto por placas de vidro recobertas por uma fina camada de óxido condutor (escala manométrica), como por exemplo, o óxido de estanho dopado com índio (ITO) ou dopado com flúor (FTO). O eletrodo utilizado deve possuir um alto valor de transmitância (normalmente de 80%), sendo o FTO ligeiramente menos transparente que o ITO. Os contatos eletrônicos estão ligados ao revestimento dos condutores transparentes. (GRANQVIST, 2008; QUINTANILHA, 2014)

Já o filme eletrocromico, que é o eletrodo de trabalho, contém camadas eletrocromicas que mudam de cor com a intercalação de espécies iônicas, como íons Li^+ ou H^+ , os quais são recomendados por serem pequenos, ou seja, por possuírem menor raio iônico. (GESHEVA, 2012)

O contra-eletrodo, por sua vez, é o material com propriedade de armazenamento (reservatório) de íons, o qual também pode ser um material eletrocromico e é constituído de filmes finos. Pode ser chamado também de

eletrodo secundário, e possui as seguintes funções: aumentar o contraste óptico entre os estados transparente e colorido, ou fornecer mais de um estado colorido ao dispositivo. Além disso, os filmes do contra-eleto-rodo devem proporcionar o equilíbrio das cargas que se intercalam durante o processo de coloração/descoloração em um dispositivo eletrocromico. Sua capacidade de armazenamento de íons, seu coeficiente de difusão e estabilidade eletroquímica devem ser comparáveis àquela do filme eletrocromico para compensar as reações de inserção/extração de íons que ocorrem na camada eletrocromica. (GRANQVIST,2014)

Ambos os sistemas de camadas, filme eletrocromico e contra-eleto-rodo, são separados por um eletrólito, que deve ser um condutor iônico com baixa condutividade elétrica, além do mais deve apresentar alto coeficiente de difusão e rápida cinética. (GESHEVA, 2012) O eletrólito pode ser líquido, sólido inorgânico, cerâmico, gel, polímero ou filme fino. Dispositivos eletrocromicos com eletrólitos líquidos não são úteis para a produção de grandes áreas devido à deformação do vidro, risco de vazamento e dificuldade de selagem do dispositivo. Em contrapartida, geralmente, os dispositivos montados com eletrólito líquido têm melhores propriedades que os montados com eletrólito sólido, em razão à maior mobilidade iônica na fase líquida. (AEGERTER, 1997)

Para funcionar um dispositivo eletrocromico necessita que haja a aplicação de uma diferença de potencial, sendo que nesse momento, ocorre uma reação eletroquímica envolvendo dupla inserção de íons do eletrólito e de elétrons do circuito externo da célula. A partir disso, mudam o estado de oxidação do eletrodo de trabalho e, conseqüentemente, sua coloração. (GRANQVIST, 2014)

Um exemplo de um dispositivo eletrocromico é mostrado na figura 3. Em que o sistema é composto por: um substrato de vidro; o eletrodo condutor transparente (ITO); o filme eletrocromico (filme fino de WO_3); a camada intermediária que é formada pelo eletrólito com íons de Li^+ ; e por último o contra-eleto-rodo (filme fino de CeO_2 ou CeO_2-TiO_2); posteriormente, o eletrodo condutor transparente (ITO) e o substrato (vidro).

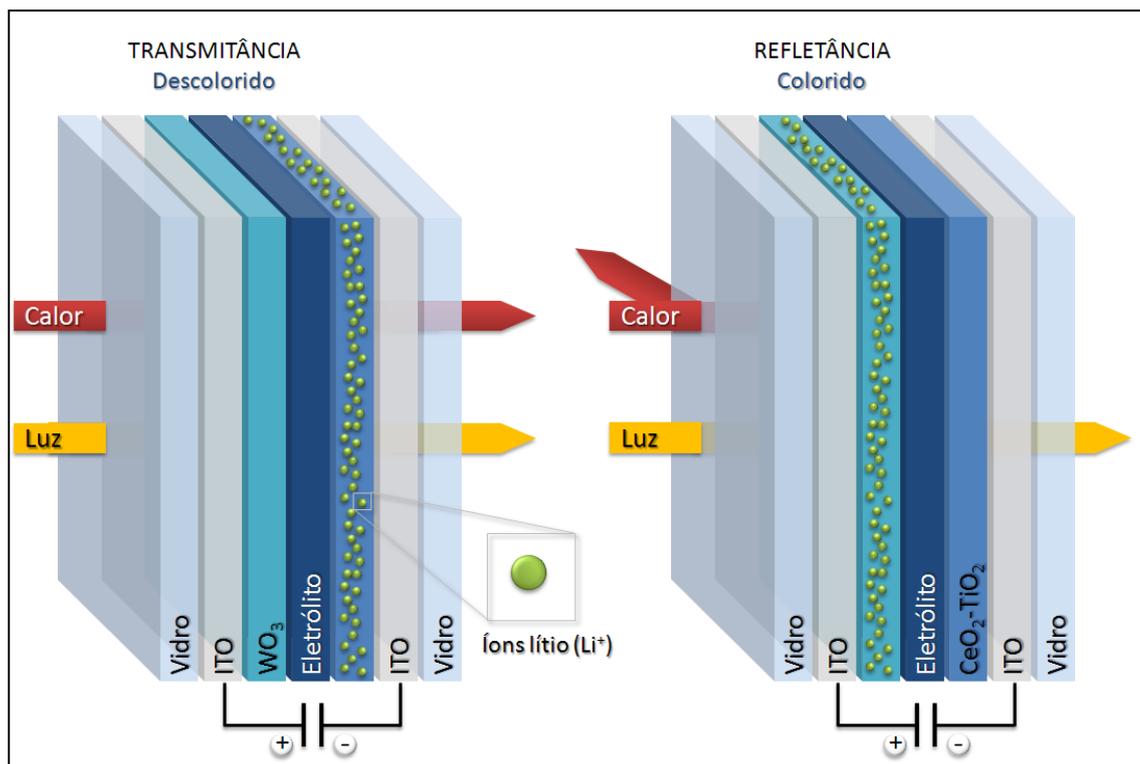


Figura 3- Estrutura e funcionalidade do dispositivo eletrocromático.
 Fonte: GRANQVIST, 1998 (Adaptado).

No início o sistema está descolorido, sendo que a luz e o calor sofrem o processo de transmitância através do dispositivo eletrocromático. Após a aplicação de uma tensão com polaridade negativa no lado em que se encontra o WO_3 , este se reduzirá e simultaneamente os íons I^+ (Li^+) serão difundidos pelo eletrólito, do CeO_2-TiO_2 (contra-eletrodo) para a camada de WO_3 (filme eletrocromático) formando um composto intercalado de cor azul (I_xWO_3), conforme a reação (1) reversível seguinte:



Onde:

I^+ = íon (Li^+)

e^- = elétron

Nesse exemplo, onde ocorreu a redução e formação de cor, o material é chamado de catódico. Quando o dispositivo fica colorido, há a refletância do calor e a transmitância da luz. Com a reversão da polaridade, I_xWO_3 e, simultaneamente, os íons I^+ , difundem-se de volta para o contra-eletrodo, fazendo com que o sistema volte a ser transparente. (GRANQVIST, 1998)

A camada de contra-eletrodo pode ser tanto uma camada que não muda de cor durante o processo de inserção e extração dos íons, como uma camada eletrocromica anódica complementar, que muda de cor no estado de oxidação, de forma que a coloração possa se intensificar na operação do dispositivo eletrocromico. (GESHEVA, 2012).

2.3 Janelas Eletrocromicas

As janelas eletrocromicas, mais conhecidas como janelas inteligentes, possibilitam maiores benefícios aos usuários em comparação a janelas comuns, pois além de dar estilo ao ambiente, essas janelas devem:

- Minimizar a radiação solar, com a finalidade de reduzir o consumo de energia utilizada em climatizadores;
- Melhorar o conforto visual, proporcionando uma vista para o exterior;
- Conforto térmico por minimização de perda e ganho de calor para o ambiente.

Os vidros de uma janela eletrocromica possuem memória, assim o tempo de memória implica no período em que o vidro eletrocromico permanece colorido depois de cessada a aplicação de voltagem. Esse período pode ser muito longo, atingindo de 12 até 24 horas, o que é conveniente para as fachadas de edifícios, pois o sistema pode permanecer ativado durante o período que se fizer necessário. Sendo assim, com a aplicação de uma determinada diferença de potencial, obtém-se a mudança de coloração e para descolorir o vidro basta inverter a polaridade dos eletrodos. (CARAM, 2003)

O tempo de vida útil dos materiais do dispositivo, bem como de todo o sistema (incluindo controle automático) é outro requisito importante. É necessário ter durabilidade por mais de 20 anos, para que a janela eletrocromica possa ser considerada eficaz em termos de custos. (GESHEVA, 2012)

Assim, as janelas inteligentes são capazes de controlar a taxa de transferência de luz visível e radiação solar através das construções e podem proporcionar maior eficiência energética, bem como conforto térmico para diferentes níveis de transmitância dependendo das necessidades dinâmicas.

Essas janelas são utilizadas em um crescente número de construções civis sustentáveis, já que sua instalação trará mais economia de luz e conseqüentemente menos impacto ao meio ambiente. (GRANQVIST, 2014)

Na figura 4 estão dois exemplos de implementação de janelas eletrocrômicas, a primeira produzida pela Sage Electrochromics, instalada nos EUA e o segundo exemplo mostra a aplicação de uma janela eletrocrômica produzida pela ChromoGenics AB em uma instalação da empresa na Suécia. (GRANQVIST, 2014)



Figura 4- Exemplo de implementação de janelas eletrocrômicas.
Fonte: GRANQVIST, 2014.

Um estudo realizado no Departamento de Arquitetura da Universidade de Cagliari, entre 2009 e 2010, utilizando simulações computacionais mostra o desempenho de uma janela eletrocrômica implementada em um prédio de escritórios em Cagliari. O estudo envolveu a quantificação do consumo necessário para climatizar o prédio com uma janela eletrocrômica comparando com uma janela convencional. A análise custo-benefício também foi realizada para avaliar o retorno do investimento. Concluíram que com o uso de vidros

convencionais, de acordo com as simulações, resulta em um consumo de energia de 67,54kWh/ano por metro quadrado, enquanto a hipótese com vidros eletrocromicos exige um consumo de 19,21kWh/ano por metro quadrado. A redução do consumo de energia em caso de utilização de janelas eletrocromicos é, portanto, 71%. (PITTALUGA,2013)

O potencial de economia de energia em edifícios para a utilização desta tecnologia depende da localização, tipo de construção, da orientação e da iluminação exterior. A eficiência energética aumenta quanto mais a localização for ensolarada e quente. (TAVARES, 2014)

2.4 Eletrólitos Sólidos Poliméricos

A escolha do eletrólito ideal é de essencial importância para o desenvolvimento de um dispositivo eletrocromico. Estudos iniciais levaram a obtenção de eletrólitos líquidos, que são soluções de sais, geralmente de lítio, em solventes orgânicos apróticos. Utilizando líquidos como o carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC) ou dimetilcarbonato (DMC) nos quais dissolvem-se sais de lítio, frequentemente LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ou $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. (JANUARIO, 2004)

Embora esses eletrólitos apresentem um bom comportamento em termos de condutividade iônica, eles tendem a serem bastante reativos com os eletrodos, acarretando na redução do número de ciclos da célula, diminuindo o tempo de vida útil e gerando riscos em termos de segurança. Além disso, a utilização de um eletrólito líquido implica em elevados custos de produção, por causa da necessidade de uma arquitetura adequada que previna vazamentos que danificam aparelhos e utilitários, e de eventuais contatos internos. (JANUARIO, 2004)

Os primeiros materiais utilizados para a substituição dos eletrólitos líquidos foram os géis poliméricos, ou seja, materiais poliméricos com grande quantidade de plastificante adicionada à sua composição. Esses sistemas apresentaram bom desempenho relacionado à alta mobilidade iônica e alta concentração de transportadores de carga. No entanto, não apresentaram estabilidade química e eletroquímica adequada. (FAUTEUX, 1995)

Em 1964, Blumberg observou que o poli(óxido de etileno), designado PEO, *poly(ethylene oxide)*, era capaz de complexar sais metálicos, quando

dissolveu cloreto de mercúrio naquele polímero. Wright (1975) estudou a condutividade de complexos de PEO com sais de sódio, potássio e amônio. Assim em 1975, foi preparado pela primeira vez, um novo tipo de material polimérico que apresentava uma boa condutividade à temperatura ambiente, chamado de eletrólito sólido polimérico (ESP). Mas somente em 1978, com a pesquisa de Armand que ficou claro que aquela nova classe de materiais seria muito interessante para o uso em dispositivos eletroquímicos. (JANUARIO, 2004)

O conceito assumido atualmente diz que ESP são sistemas formados por íons dissolvidos no polímero, que dão origem a uma solução sólida condutora desses íons. Pode-se dizer em outras palavras, que ESP são sistemas formados por polímero e sal, onde o sal interage com o polímero pelo processo de solvatação, e o polímero atua como solvente para o sal. Isto faz com que o sal se dissocie parcialmente na matriz polimérica, levando o sistema a assumir um comportamento de eletrólito. (APPETECCHI, 1996)

Para que aconteça a dissociação do sal na matriz polimérica é necessário que a energia de rede do sal seja inferior à energia relativa às interações polímero/sal. (COSTA,2006)

Os principais fatores que levam a utilização de eletrólitos à base de polímeros em dispositivos eletrocromáticos são: (WARD, 1995)

- Facilidade no processamento: polímeros tem uma facilidade para serem processados na forma de filmes, assim é possível obter eletrólitos com espessuras muito finas ou também processar para terem grandes áreas;
- Resistência mecânica: eletrólitos à base de polímeros possuem uma melhor resistência mecânica quando comparados a outros eletrólitos sólidos.
- Vasta gama de temperatura de trabalho: eletrólitos de polímeros apresentam a capacidade de operar em uma ampla faixa de temperatura
- Reforço da proteção e da estabilidade: a fabricação de DE usando eletrólitos poliméricos (sólido ou gel) oferece melhor segurança, também um bom contraste ótico, melhor efeito memória, tolerância a choque, vibração e deformação mecânica.

- Agente ligante: eletrólitos poliméricos facilitam o bom contato entre os eletrodos e a boa aderência das camadas vizinhas electrocrômicas, que conduzem a fabricação de dispositivos compactos com grandes áreas. (WARD, 1995)

No trabalho de Thakur (2012), o autor faz uma revisão sobre eletrólitos poliméricos em dispositivos electrocrômicos e cita as características necessárias que um eletrólito deve ter para um bom funcionamento do DE:

- Alta condutividade iônica: eletrólitos poliméricos devem ser bons condutores iônicos e isoladores eletrônicos ($\sigma_e < 10^{-12} \text{S/cm}$), de modo que o transporte iônico seja facilitado e a auto descarga seja minimizada. A condutividade iônica deve ser na faixa de 10^{-3} a 10^{-7}S/cm (dependendo da aplicação), a fim de atingir o nível de desempenho de sistemas à base de eletrólitos líquidos. O eletrólito deve manter a sua condutividade iônica, mesmo após longos períodos de armazenamento.

- Capacidade de doar elétrons: os polímeros devem ter uma boa capacidade doadora de elétrons, que permitirá a interação com os cátions e prótons.

- Estabilidade térmica: um eletrólito polimérico deve possuir uma boa estabilidade térmica, sendo que durante o funcionamento do dispositivo há o contato com o calor, proveniente da radiação infravermelha, que pode degradar o DE. Juntamente com este fator, os eletrólitos poliméricos devem ter uma longa durabilidade cíclica, com as mudanças de temperatura que ocorrem durante a operação.

- Estabilidade química e eletroquímica: deve ter estabilidade eletroquímica adequada na faixa de potencial utilizado para o funcionamento do DE. Além disso, o eletrólito deve apresentar uma ampla estabilidade química, de modo que não haja reações químicas indesejadas quando entrar em contato com os eletrodos ou com o material de vedação do dispositivo.

- Transparência óptica: a alta transmitância de um eletrólito maximiza a transparência de em DE quando está desligado.

- Baixo custo: para que seja viável e bem sucedida a comercialização e implementação do DE é necessário que o eletrólito tenha um

baixo custo, uma fácil disponibilidade e que não ofereça riscos ao meio ambiente.

Portanto, os eletrólitos devem desempenhar funções essenciais, como a separação mecânica entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo assegurando um bom contato entre eles, e deve promover a condução iônica. (JANUARIO, 2004)

2.5 Condução iônica

A condutividade iônica é o resultado da movimentação de íons ao longo da matriz polimérica, em eletrólitos sólidos à base de polímeros, varia entre 10^{-3} e 10^{-4} S.cm⁻¹ para temperaturas na ordem dos 100°C e decresce a valores entre 10^{-5} e 10^{-6} S.cm⁻¹ à temperatura ambiente. (GRAY, 1998)

Primeiramente acreditava-se que a condução iônica ocorria na fase cristalina da matriz polimérica, em analogia aos cristais inorgânicos como Li₃N, e AgI ($\sigma \sim 200$ S.cm⁻¹) e a β -alumina ($\sigma \sim 10^{-3}$ a 1 S.cm⁻¹), onde a condutividade iônica se origina da presença de defeitos na rede cristalina. Em 1983, Berthier utilizou a técnica de ressonância magnética nuclear para sólidos (RMN), para demonstrar que o transporte iônico nos eletrólitos poliméricos ocorre na fase amorfa da matriz polimérica.

A condução iônica dependerá de vários fatores, tais como a concentração das espécies iônicas condutoras, o tipo de portador de carga (ânion ou cátion), a mobilidade destes portadores e a temperatura. (BASKARAM, 2004)

A condutividade iônica, assim como a eletrônica, pode ser expressa como a somatória do produto de três termos: carga do portador (cátion ou ânion, q), a concentração (número de partículas por unidade de volume, n) e a mobilidade (média da velocidade do portador devido a aplicação de um campo elétrico por unidade de força, u), conforme a equação 1.

$$\sigma = \sum n_i (q_i e) u_i \quad (1)$$

O mecanismo de transporte iônico ocorre por um processo de solvatação, demonstrado na figura 5, em que cátions, no exemplo Li⁺ provenientes da dissociação do sal, coordenam-se com espécies doadoras de elétrons que tem a capacidade de solvatá-los, como os átomos de oxigênio.

Esta solvatação pode ocorrer com a participação dos oxigênios da mesma cadeia ou de diferentes cadeias poliméricas, respectivamente. (BRUCE, 1995; ANDREEV, 2000)

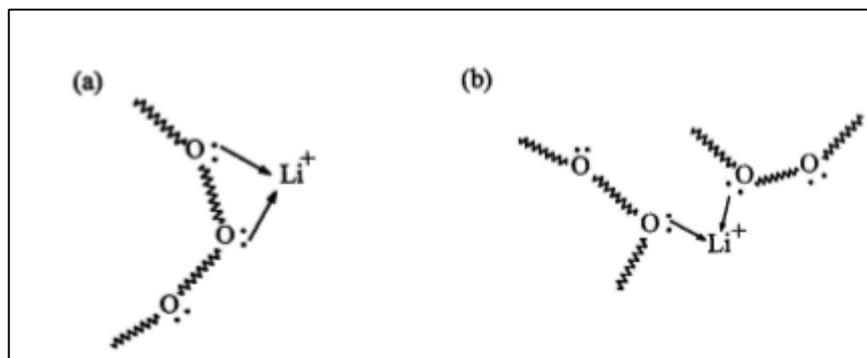


Figura 5- Tipos de processo de solvatação dos cátions de lítio (Li^+) pelos átomos de oxigênio de uma cadeia polimérica (a) e de duas cadeias poliméricas (b).

Fonte: COSTA, 2006.

As fontes de íons para eletrólitos sólidos geralmente são sais inorgânicos (como por exemplo NaClO_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4) ou ainda ácidos fornecedores de prótons (como o ácido acético). O pequeno tamanho dos cátions, como o Na^+ e o Li^+ , que são provenientes dos sais, ou dos prótons provenientes dos ácidos, é o que facilita a sua inserção e movimentação na rede polimérica. (DRAGUNSKI, 2003)

A condução iônica está diretamente ligada a concentração do portador de carga (sal ou ácido) adicionado ao eletrólito. Por exemplo, quando um sal é dissolvido em uma matriz polimérica, a condutividade do polímero aumenta devido à adição de espécies transportadoras de carga. Entretanto, à medida que a concentração de sal é aumentada, verifica-se que a condutividade atinge um máximo, diminuindo em seguida. Esta diminuição da condutividade pode ser interpretada como o resultado da ligação de espécies iônicas com as cadeias adjacentes, diminuindo a mobilidade segmental destas cadeias. (SILVA, 2004)

No entanto, a interpretação mais mencionada da diminuição na condutividade é pela formação de agregados iônicos imóveis. A diminuição do número de “locais de hospedagem” disponíveis no polímero e o consequente aumento da quantidade de agregados iônicos leva a diminuição da condutividade, ao aumento da viscosidade e aumento da temperatura de

transição vítrea, apesar de encontrar uma maior disponibilidade de íons. (GRAY,1998)

Assim, sabe-se que em baixas concentrações de sal ou ácido, a condutividade é regulada pela quantidade de portadores de carga disponíveis. Existe uma concentração ideal que permite a maximização dos valores de condutividade, a partir da qual começam a existir muitas interações íon-íon, agregados iônicos e crescentes dificuldades na movimentação dos íon que resultam em uma diminuição dos valores da condutividade.

O estudo da condutividade em função da concentração do portador de carga é fundamental, que além da formulação de proporções ideais entre o polímero e portador de carga, também ajuda na compreensão dos fenômenos envolvidos na condução iônica.

Outra propriedade bastante citada é o comportamento da condutividade iônica dos eletrólitos em função da temperatura. Essa relação fornece as informações sobre os mecanismos que governam o transporte iônico.

A interpretação dos resultados de condutividade do eletrólito em função da temperatura é complexa, mas existem alguns modelos matemáticos que auxiliam essa interpretação. Esses modelos matemáticos podem ser aplicados a fim de quantificar a mobilidade iônica em função da temperatura e efeitos de agregação do sal. (GIROTTI, 1999)

Quando a movimentação dos íons não resulta da movimentação da cadeia polimérica, significa que estes íons saltam de um sítio de solvatação para outro, há um comportamento linear na resposta da condutividade em função da temperatura, sendo esse mecanismo do tipo Arrhenius. A representação do modelo de Arrhenius pode ser expresso pela equação 2.

$$\log \sigma = \log \bar{\delta} + (-E_a/2,303RT) \quad (2)$$

Onde $\bar{\delta}$ é um fator pré-exponencial independente da temperatura e é proporcional ao número de transporte iônico; E_a é a energia de ativação relacionada ao deslocamento do íon e R é a constante de gases ideais tendo valor de 8,31441 J/mol.K. Quando se tem a condutividade para diferentes temperaturas é possível calcular através do coeficiente angular a energia de ativação do sistema em estudo. (RAPHAEL,2010)

Contudo, quando o transporte dos íons ocorre com o auxílio dos movimentos da cadeia polimérica da matriz onde o sal é dissolvido, há um comportamento do tipo VTF (Vogel-Tammam-Fulcher) ou WLF (Williams-Landel- Ferry), e a resposta da condutividade em função da temperatura segue uma tendência exponencial. A dedução da equação VTF consta de três parâmetros, σ , T_0 e A , para sistemas com diferentes concentrações de sais reticulados ou não, e com diferentes sais é descrita pela equação 3.

$$\sigma = \delta / T^{1/2} \exp[-\Delta E_a / (T - T_0)] \quad (3)$$

Onde δ é o fator pré-exponencial referente ao número de transporte iônico a uma dada temperatura T ; ΔE_a é a variação da energia de ativação e T_0 é um valor característico do condutor iônico, $T_0 = T_g - 50K$, onde a T_g é a temperatura de transição vítrea determinada pela técnica de análise térmica do eletrólito. Utilizando o gráfico $\ln(\sigma \times T^{1/2})$ versus $1/(T - T_0)$ determina-se os parâmetros δ e ΔE_a a partir dos coeficientes linear e angular da reta obtida. (RATNER, 1989)

2.6 Plastificantes

Com a intenção de aumentar a mobilidade dos íons, e conseqüentemente a condutividade iônica, são adicionados aditivos, chamados plastificantes, que auxiliam no aumento da flexibilidade em eletrólitos sólidos. (ANDRADE, 2010)

Além de plastificar o polímero, o plastificante tem como principal função separar as cargas (íons) que estão complexadas com o polímero e promover uma dissociação do sal, diminuindo a chance de formação de pares iônicos que podem prejudicar a condutividade iônica do eletrólito. Essa capacidade está relacionada com a constante dielétrica do plastificante, assim quanto maior ela for, maior será a habilidade de separar cargas. (CHUNG, 1998)

O trabalho de Kelly e colaboradores em 1985, foi um dos pioneiros na adição de plastificantes para melhoria da condutividade, em que mostraram que a condutividade do PEO-(LiCF₃SO₃) pode ser aumentada de 10⁻⁷S.cm⁻¹ para 10⁻⁴S.cm⁻¹, a 40°C, com adição de 20% de poli(etilenoglicol) dimetil éter (PEGDME). De acordo com o autor, o aumento da condutividade do material foi devido à presença do plastificante.

Plastificantes são substâncias que apresentam elevadas temperaturas de ebulição, e quando são adicionados a outro material alteram as propriedades físicas e /ou mecânicas do mesmo. Isso acontece porque há a diminuição das atrações intermoleculares entre as cadeias poliméricas adjacentes, acarretando na mobilidade destas e a maior flexibilidade do filme formado. (CRISTIANO,2009)

Os plastificantes também diminuem a resistência mecânica do polímero, há a diminuição da cristalinidade e da temperatura de transição vítrea, assim com a diminuição dessa temperatura há o favorecimento do transporte iônico. De uma forma geral, os plastificantes agem como lubrificantes entre as cadeias, assim diminuem a interação entre elas. (RABELO, 2000 apud DANCZUK ,2007)

O polímero e o plastificante utilizados devem ter similaridade química, como a polaridade. Dessa forma, os plastificantes adicionados aos polímeros atuam como solventes, provocam a separação entre as macromoléculas e, desse modo, levam a dissolução. O efeito final é a diminuição da energia necessária para os movimentos moleculares, o que caracteriza a flexibilidade. (RABELO, 2000 apud DANCZUK ,2007)

Para selecionar o melhor plastificante afim de modificar as propriedades de um sistema polimérico, deve-se considerar: a compatibilidade, permanência, envelhecimento e seus efeitos sobre outras propriedades. O plastificante deve permanecer na mistura durante o tempo de vida útil do produto, deve ter a capacidade de se misturar uniformemente e homoganeamente, e permanecer no polímero em diferentes temperaturas. (WANG,2000)

Para escolher um plastificante deve-se considerar a sua eficiência para modificar as propriedades desejáveis, e também como otimizar os efeitos em outras propriedades. Entre os diversos plastificantes utilizados, os que mais se destacam são o etilenoglicol, glicerol, sorbitol e os carbonatos de polipropileno.

2.7 Agente Reticulante

As ligações cruzadas são conceituadas por Canevarolo (2002) como sendo ligações covalentes formadas entre duas cadeias poliméricas, que as mantêm unidas por força primária, formando uma rede tridimensional. Para romper a ligação cruzada é necessário fornecer uma quantidade de energia tão

alta que seria suficiente para destruir também a cadeia polimérica. Estas ligações cruzadas amarram uma cadeia às outras impedindo seu livre deslizamento. A figura 6 está a representação de uma ligação cruzada (*cross-link*) que une três cadeias poliméricas.

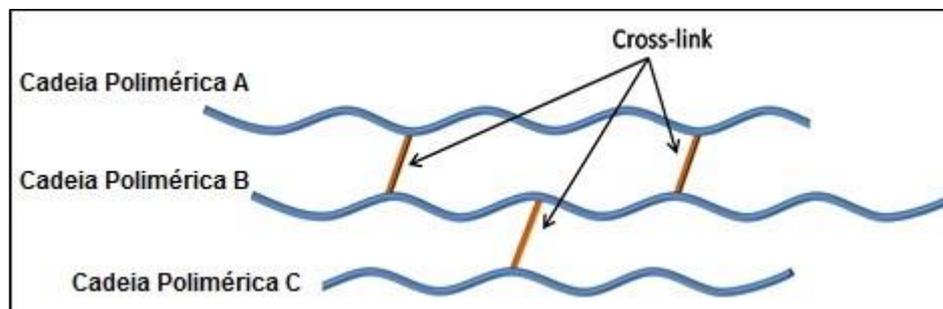


Figura 6- Representação de uma ligação cruzada (*cross-link*).
Fonte: *Cross-linking Polymer*. (Adaptada)

A densidade de ligações cruzadas exerce grande influência sobre o comportamento físico do material. Um número pequeno de ligações cruzadas entre as cadeias já é o suficiente para impedir a separação destas e a sua passagem para solução. Os polímeros lineares e os ramificados podem ser moldados pelos processos de injeção e extrusão, em razão da sua fusibilidade, sendo por isso chamado de polímeros termoplásticos. Os polímeros contendo ligações cruzadas, em razão de sua infusibilidade, não podem ser moldados por esses processos e são chamados de polímeros termorrígidos ou termofixos. (SENNÁ, 2011)

Quanto menor for a quantidade de ligações cruzadas em uma rede polimérica, mais as cadeias poliméricas poderão afastar-se uma das outras. Assim as moléculas do solvente podem penetrar na fase polimérica fazendo com que o polímero reticulado sofra um intumescimento limitado. Com o aumento da densidade de reticulação, a capacidade de absorção do solvente diminui. (CRISTIANO, 2009)

Os agentes reticulantes são substâncias que promovem ou regulam a formação das ligações cruzadas covalentes entre cadeias poliméricas, unindo-as para criar uma estrutura mais rígida.

Há uma grande diversidade de agentes reticulantes que podem ser usados em polímeros naturais, tais como o formaldeído, o glicolal e o glutaraldeído. Cada agente reticulante confere características específicas ao produto, de acordo com o objetivo do trabalho e com a afinidade do agente

com o polímero utilizado. (IMMICH, 2009) Nas pesquisas mais recentes o glutaraldeído tem se destacado como um eficiente agente reticulante devido à ausência de tratamentos térmicos necessários para conduzir a reação de reticulação. (FIGUEIREDO,2009)

Em eletrólitos sólidos poliméricos os agentes reticulantes garantem a formação do filme polimérico, aumentando a estabilidade térmica e mecânica do eletrólito.

2.8 Polímeros Naturais

Na metade do século XX, com os avanços científicos e tecnológicos, e com a necessidade de mudanças na obtenção de certos materiais e de hábitos da população, iniciou-se a utilização de polímeros como material alternativo. Assim, borrachas sintéticas, plásticos e fibras sintéticas revolucionaram o desenvolvimento dos setores automotivos, eletrônicos, têxteis, de embalagens, medicina, entre outros; e seu uso atualmente torna-se imprescindível no dia a dia tanto das indústrias como no cotidiano doméstico.

A palavra polímero tem origem do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Esse termo foi criado pelo famoso químico alemão J. Berzelius em 1832, tentando desenvolver um termo para diferenciar moléculas orgânicas que possuíam os mesmos elementos químicos, mas não necessariamente as mesmas propriedades químicas. (CANEVAROLO, 2002)

Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligações covalentes. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma unidade de repetição. (CANEVAROLO, 2002)

Os polímeros foram utilizados e caracterizados por muito tempo como isolante elétrico (na prática, não existe isolante perfeito e sim, mal condutor). Qualquer tipo de condução elétrica era uma irregularidade, e durante muito tempo essa característica foi negligenciada. (ANDRADE, 2010)

Na mesma época, em 1977, quando Shirakawa, MacDiarmid e Heeger descobriram polímeros com características de condutores, também iniciaram os estudos com polímeros que podiam dissolver sais inorgânicos e assim

promover a condutividade iônica mudando, com isso, a característica dos polímeros de isolantes para condutores. (FAEZ, 2000)

As pesquisas com o decorrer do tempo direcionaram-se para encontrar polímeros que pudessem ser utilizados como eletrólitos, e também a melhoria das propriedades dos eletrólitos existentes. Para isso, estudaram a obtenção de eletrólitos a partir de blendas poliméricas, a utilização de copolímeros, a adição de plastificantes e a elaboração de eletrólitos a partir de polímeros naturais, como o amido (DRAGUNSKI,2003), a quitosana (DANCZUK,2007), o ágar (RAPHAEL,2010), a gelatina (MOTA,2010), entre outros.

Os polímeros naturais são encontrados de forma abundante na natureza, com sua característica de biocompatibilidade e seu caráter biodegradável, não dependendo da intervenção humana para existir, como as borrachas, proteínas, polissacarídeos, entre outros. A substituição dos polímeros sintéticos pelos naturais também é realizada visando à redução da energia consumida e a emissão dos gases nocivos na natureza, durante a produção de polímeros sintéticos. (IWAKI, 2010)

As estruturas dos polímeros naturais são mais complexas do que as estruturas dos polímeros sintéticos e possuem pesos moleculares relativamente elevados. Polímeros naturais apresentam uma menor estabilidade à elevação da temperatura e menor tolerância à biodegradação o que lhes confere um caráter mais ecológico. (CONDE, 2011)

Os polímeros naturais são produzidos por sistemas biológicos, como microrganismos, plantas e animais; podem também ser sintetizados quimicamente a partir de aminoácidos, ou açúcares. São solúveis em água e suas propriedades usadas para emulsificar óleos, estabilizar fórmulas complexas e prolongar a eficácia de agentes ativos, ou até mesmo modificar superfícies. (MATTOS, 2011)

Assim, os polímeros naturais também fazem parte do nosso cotidiano em diversas aplicações, como a celulose que é utilizada para a obtenção de fibras têxteis e seus derivados na indústria cosmética e de tintas devido a elevadas viscosidades das suas soluções. O amido e a quitosana que são amplamente utilizados na indústria alimentícia e farmacêutica. (RAPHAEL, 2010)

Nos últimos anos, a indústria eletrônica também tem dado elevada importância aos polímeros naturais. Entre os diversos estudos envolvendo essas macromoléculas, há uma série de trabalhos voltados a obtenção de eletrólitos sólidos. De uma forma geral, os polímeros naturais possuem na sua estrutura átomos com pares de elétrons livres, no caso do oxigênio, que possibilitam a interação com alguns sais inorgânicos, de modo análogo ao PEO. (COSTA,2006)

Estão sendo estudadas as alterações das propriedades físicas e químicas dos polímeros naturais e melhoria das suas características funcionais seja por processos físicos, como a plastificação ou por meio de reações químicas, tais como eterificação, esterificação, enxertia, e reações de reticulação. O objetivo é encontrar composições que proporcionem a obtenção de membranas com boas propriedades ópticas, mecânicas, bem como a adesão às superfícies de vidro e metal. (DRAGUNSKI, 2002)

Em 2007, Danczuk preparou eletrólitos à base de quitosana que foi plastificada com etilenoglicol, glicerol e sorbitol, onde o ácido clorídrico serviu como solvente e como doador de prótons, apresentando uma condutividade iônica de $2,4 \times 10^{-4} \text{S.cm}^{-1}$ à temperatura ambiente. Andrade em 2010, mostrou em seu trabalho a obtenção de eletrólitos sólidos na forma de gel à base de pectina, um polímero natural presente nas plantas, e com a adição de LiClO_4 , e utilizando glicerol como plastificante, obteve uma condutividade de $3,08 \times 10^{-4} \text{S.cm}^{-1}$ à temperatura ambiente, e $2,94 \times 10^{-3} \text{S.cm}^{-1}$ com o aumento da temperatura para 80°C .

Também em 2010, Raphael pesquisou sobre eletrólitos à base de agar, adicionando glicerol como plastificante, formaldeído para promover as ligações cruzadas e como fonte de prótons ácido acético. Os valores de condutividade variaram entre $1 \times 10^{-6} \text{S.cm}^{-1}$ a $1,1 \times 10^{-4} \text{S.cm}^{-1}$ dependendo da quantidade de ácido que era adicionado ao eletrólito.

Os trabalhos mencionados anteriormente tiveram como objetivo a preparação dos respectivos eletrólitos para a possível utilização em dispositivos eletrocrômicos.

2.9 Goma Xantana

Os polissacarídeos de origem microbiana surgiram no mercado internacional na década de 1950. Anteriormente, apenas eram utilizados os polissacarídeos originados de plantas marinhas e terrestres. (LUVIELMO, 2009)

Os polissacarídeos microbianos são estudados devido a algumas vantagens de sua obtenção em relação a outros de origem vegetal, tais como: a produção independente de condições climáticas, a rapidez na obtenção do produto acabado, a necessidade de espaço relativamente pequeno e a grande diversidade de estruturas químicas capaz de serem elaboradas pelos microrganismos, possibilitando a obtenção de polissacarídeos hidrossolúveis com diferentes propriedades. (SANTOS,2010)

O tipo de polissacarídeo, de origem microbiana ou vegetal, que ao dispersar-se em água produzem soluções viscosas é designado o termo de goma. Os diferentes tipos de gomas são classificados segundo sua origem, ou seja, a partir de plantas marinhas, sementes de plantas terrestres, exsudados de plantas terrestres e processamento microbiológico. (As Grandes Gomas, 2011)

Dentre esses polissacarídeos de origem microbiana destaca-se a goma xantana, que é sintetizada por bactérias fitopatogênicas do gênero *Xanthomonas*. Foi descoberta no ano de 1950, por pesquisadores do *Northern Regional Research Laboratory* (NRRL), do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos. O estudo objetivou identificar microrganismos que produzissem gomas de interesse comercial facilmente solúveis em água. (BORGES, 2008)

A partir de 1960 iniciaram pesquisas para a produção da goma para fins semicomercial e em 1964 tornou-se viável a produção comercial do polissacarídeo para propósito industrial, mas para a aplicação em produtos não alimentícios. Em 1969, foi aprovado pelo FDA (*Food and Drug Administration*) para uso em produtos alimentícios como emulsificante, estabilizante e espessante. (ROCKS, 1971 apud MACHADO, 2012)

A goma xantana é proveniente da bactéria *Xanthomonas*, que é um gênero da família da *Pseudomonaceae*, todos os microrganismos desse

gênero são fitopatogênicos, infectando uma extensa variedade de plantas, causando a morte das mesmas. Quando a bactéria infecta a planta, ela produz um polissacarídeo de alto peso molecular, conhecido como goma xantana. Dentre os gêneros de *Xanthomonas* existentes a *Xanthomonas campestris*, é a mais utilizada comercialmente, pois é a mais eficiente na produção da goma. (FONTANIELLA, 2002 apud LUVIELMO, 2009)

A goma xantana produzida pela bactéria *Xanthomonas campestris*, apresenta uma estrutura primária composta de repetidas unidades pentassacarídicas. É constituída por uma unidade pentassacarídica composta por glicose, manose e ácido glucorônico, na proporção de 2:2:1, além dos grupamentos substituintes acetila e piruvato. A cadeia principal é formada por unidades de β -D-glicose ligadas nas posições 1 e 4. A figura 7 mostra esta estrutura, sendo que a estrutura química do esqueleto polimérico é idêntica à da celulose. (FARIA, 2009)

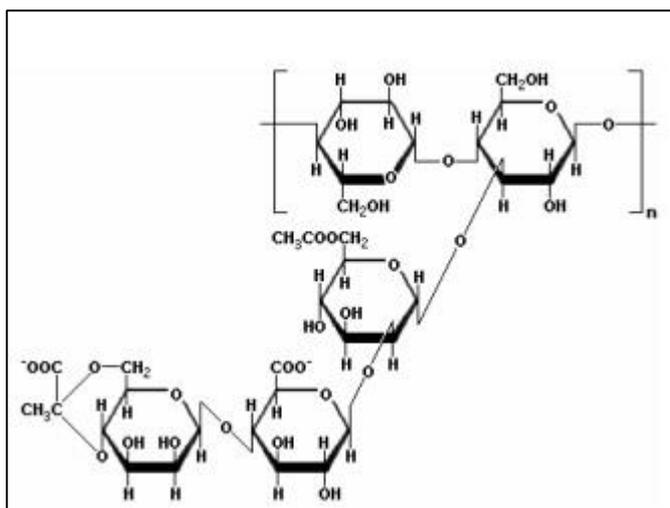


Figura 7- Unidade estrutural (monômero) do polissacarídeo de goma xantana.
Fonte: NERY, 2008.

Em relação a viscosidade, Borges (2008) relata em seu trabalho que comparativamente a outros polímeros, as soluções de goma xantana são resistentes à degradação pelo calor, mantêm-se a elevadas temperaturas por prolongados períodos de tempo, sem nenhuma grande alteração de viscosidade. A presença de sais melhora a resistência da goma à degradação pelo calor e pode causar alterações no comportamento reológico. Em baixas concentrações de xantana, a adição de traços de sais pode causar uma leve queda de viscosidade. (BORGES,2008)

Atualmente, a goma xantana tem uma extrema importância comercial, sendo o polissacarídeo mais utilizado em alimentos, no Brasil e no mundo. É utilizado em vários produtos nos mais diversos ramos industriais, incluindo a indústria de alimentos, farmacêutica, produtos agrícolas, na perfuração e exploração petrolífera, entre outros. (GUO, 2014)

A ampla utilização da goma xantana é devido a alta estabilidade, formando soluções aquosas com alta viscosidade, extremamente pseudoplásticas, sendo altamente estável em ampla faixa de pH, é afetada apenas com valores de pH >11 e < 2.5 . É também estável em ampla faixa de temperatura (10°C a 90°C) e a viscosidade é pouco afetada na presença de sais. (GARCÍA-OCHOA, 2000)

Essa goma tem sido usada em uma extensa variedade de alimentos, por apresentar importantes propriedades, como: espessante de soluções aquosas, agente dispersante, estabilizadora de emulsões e suspensões, estabilizadora da temperatura do meio, propriedades reológicas e pseudoplásticas e compatibilidade com ingredientes alimentícios. (KIOSSEOGLU, 2003)

A alta viscosidade das soluções e a solubilidade em água da goma têm assegurado importantes aplicações na indústria de petróleo, onde é habitualmente usada em processo de perfurações para recuperação de óleo. (GARCÍA-OCHOA, 2000)

A utilização da goma xantana na produção de eletrólitos poliméricos é promissora pelas características mencionadas anteriormente, como a capacidade de formar soluções transparentes de alta viscosidade e estáveis, mesmo sob diferentes condições do meio, além de ser um material não tóxico, de baixo preço e biodegradável.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo preparar eletrólitos sólidos poliméricos utilizando goma xantana, como proposta inovadora, e o potencial uso destes eletrólitos em dispositivos electrocrômicos. Para isso foram realizadas análises eletroquímicas, estruturais, morfológicas e ópticas.

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Preparar e caracterizar eletrólitos sólidos poliméricos à base de goma xantana para o potencial uso em dispositivos electrocrômicos.

3.2 Objetivos Específicos

- Preparar eletrólitos sólidos à base de goma xantana, com boa aderência, flexibilidade e visualmente transparentes;
- Caracterização eletroquímica dos eletrólitos;
- Estudar o efeito da concentração do portador de carga (ácido acético);
- Caracterizar estruturalmente (raios-X e análises térmicas);
- Caracterizar morfológicamente (MEV e AFM);
- Caracterizar opticamente (UV-Vis).

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados para preparação dos ESP à base de goma xantana estão listados na tabela 1.

Tabela 1- Reagentes utilizados para preparação dos eletrólitos.

Reagentes	Marca	Fórmula química	Massa molar (g/mol)
Ácido Acético Glacial	Synth	C ₂ H ₄ O ₂	60,05
Etilenoglicol	Synth	C ₂ H ₆ O ₂	62,07
Glutaraldeído	Vetec	C ₅ H ₈ O ₂	100,12
Goma Xantana	Sigma-Aldrich	C ₃₅ H ₄₉ O ₂₉	933,74

4.2 Preparação dos Eletrólitos Sólidos Poliméricos

Primeiramente, adicionou-se diferentes quantidades de ácido acético glacial (CH₃COOH) de 0,5 gramas até 4 gramas, a 30mL de água Milipore Milli-Q em um béquer mantido sob agitação magnética e aquecimento de aproximadamente 100°C. Após 10 minutos adicionou-se ao béquer 0,2 gramas da goma xantana, aumentando a temperatura de aquecimento para 150°C, para promover a solubilização do polímero na solução. Após 1 hora adicionou-se 0,7 gramas do plastificante etilenoglicol e 1,1 gramas de glutaraldeído para promover as ligações cruzadas nos eletrólitos. O sistema ficou sob agitação a temperatura ambiente por 6 horas, para obtenção de eletrólitos homogêneos.

Após o béquer com a solução foi inserido em um ultrassom de sonda, UNIQUE modelo R2D091109, por 20 minutos, para que fossem eliminadas as bolhas de ar provenientes da agitação da solução. Em seguida verteu-se as amostras em placas Petri de vidro e colocou-as em um dessecador sob vácuo por 10 minutos.

O solvente (água) foi extraído dos ESPs por meio da técnica *solvent casting*, ou seja, pela evaporação do solvente. Para isso as amostras ficaram armazenadas no dessecador com sílica gel por aproximadamente 5 dias. Os filmes continuaram estocados dentro do dessecador, para evitar a absorção de água do ambiente, até a realização das análises de caracterizações. Na figura

8 está um fluxograma do procedimento de preparação dos ESP para maior facilidade no entendimento.

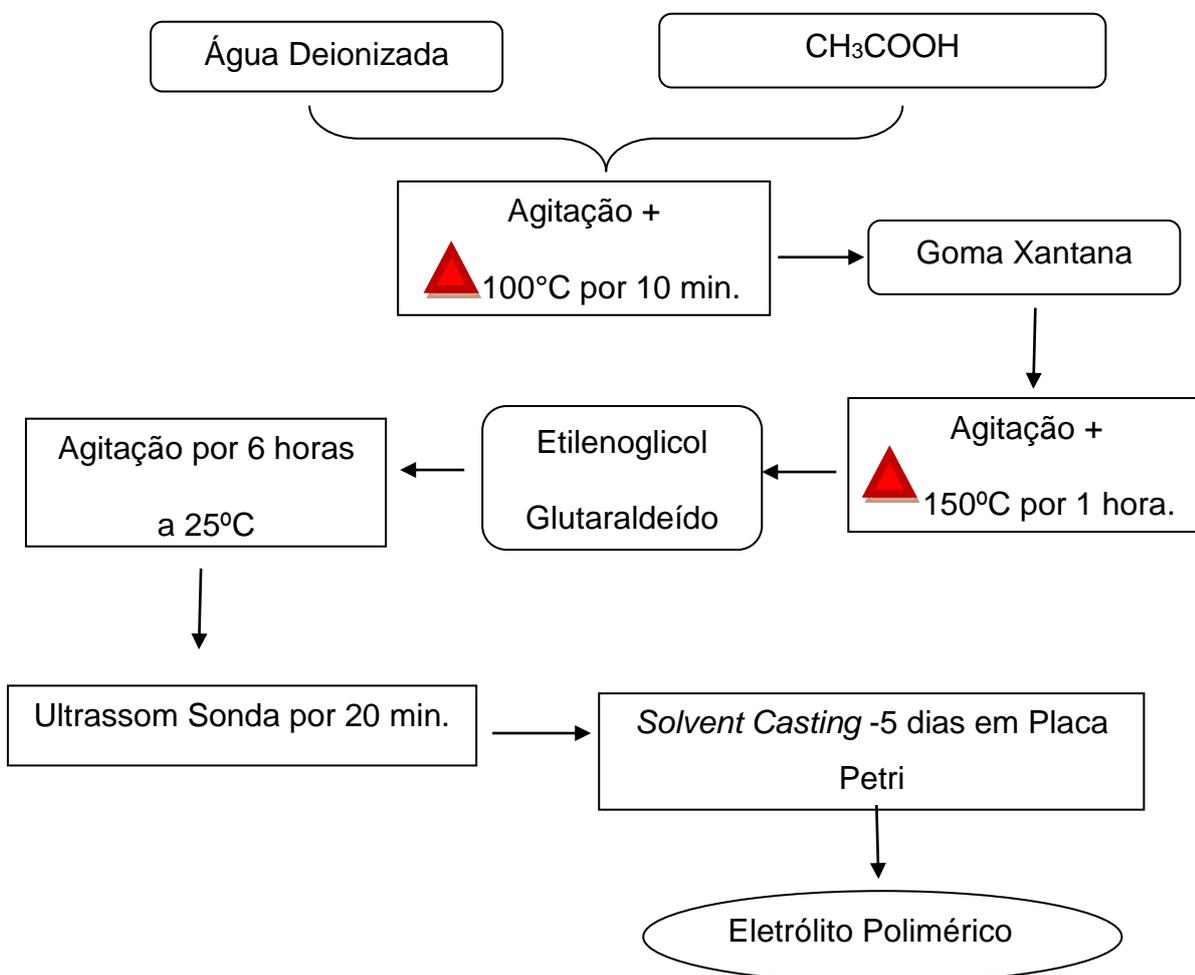


Figura 8- Fluxograma da preparação dos eletrólitos sólidos poliméricos.

4.3 Caracterização dos Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Goma Xantana

Com o objetivo de averiguar as características eletroquímicas, estruturais, o comportamento térmico e a morfologia dos eletrólitos, foram realizadas as seguintes técnicas de caracterizações: espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), difratometria de raios-X (DRX), análises térmicas (TGA e DSC), espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM).

As análises foram realizadas nas instalações do curso de engenharia de materiais da Universidade Federal de Pelotas e através de parcerias estabelecidas do grupo de pesquisa com outros departamentos e instituições.

4.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A propriedade de condução iônica dos eletrólitos sólidos poliméricos pode ser realizada determinando-se a resistência por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Essas medidas podem ser realizadas a uma dada temperatura ou em função da temperatura, sendo no último caso a possível identificação da contribuição de diferentes espécies carregadas na condução. (ANDRADE, 2010)

Utilizando o método de corrente alternada os processos eletroquímicos se tornam mais claros e acessíveis. Em circuitos utilizando esse tipo de corrente a resistência é obtida em função da frequência; em corrente contínua os valores de frequência é zero, logo a obtenção do valor da resistência é obtido através da lei de Ohm: $V=IR_e$, onde V é a diferença de potencial, I é a corrente e R_e a resistência. (SANTOS, 1994 apud MOTA, 2010)

Usando corrente alternada tem-se uma expressão semelhante: $E=IZ$, onde E é o campo elétrico, Z é impedância, que tem como o significado a obstrução ao fluxo de elétrons. Para relacionar o fluxo de corrente ao potencial, requer-se a obtenção da razão entre V_{max}/I_{max} , que representa a oposição ao fluxo de carga e a obtenção do ângulo θ , que é a diferença de fase entre I e V . Na análise numérica de impedância é mais conveniente utilizar eixos cartesianos, onde y é definido como imaginário I'' e x como real I' , o vetor gerado de corrente alternada é definido como a soma dos componentes real e imaginário: $I=I'+I''$. A figura 9 mostra o vetor em termos das coordenadas real e imaginária. (SANTOS,1994 apud MOTA,2010)

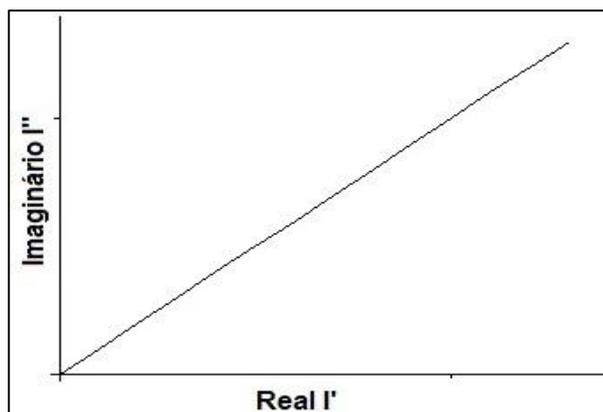


Figura 9 - Análise numérica utilizando eixos imaginários e reais.
Fonte: SANTOS,1994 apud MOTA,2010.

Os componentes do gráfico de uma onda de corrente alternada são definidos a partir de uma referência. A componente real está em fase com a referência e a imaginária a 90° fora da fase. Portanto pode-se calcular o vetor impedância total a partir da divisão dos vetores voltagem e corrente. Logo o vetor resultante para impedância de corrente alternada é dado como: $Z=Z'+Z''$. A magnitude do vetor pode ser obtida a partir do módulo Z , e a tangente do ângulo de fase se obtém através do quociente entre Z'' e Z' , respectivamente. (SANTOS,1994 apud MOTA,2010)

Um dos modelos mais utilizados para se apresentar as medidas de impedância é pelo uso do gráfico de Nyquist, no qual a impedância pode ser expressa como um número complexo, onde a resistência é o componente real e a capacitância o componente imaginário. Um diagrama de Nyquist ideal apresenta um semicírculo na região de altas frequências e uma variação linear em médias e baixas frequências. Este comportamento é comumente observado em eletrólitos sólidos poliméricos, como mostra a figura 10. (SABADINI,2007)

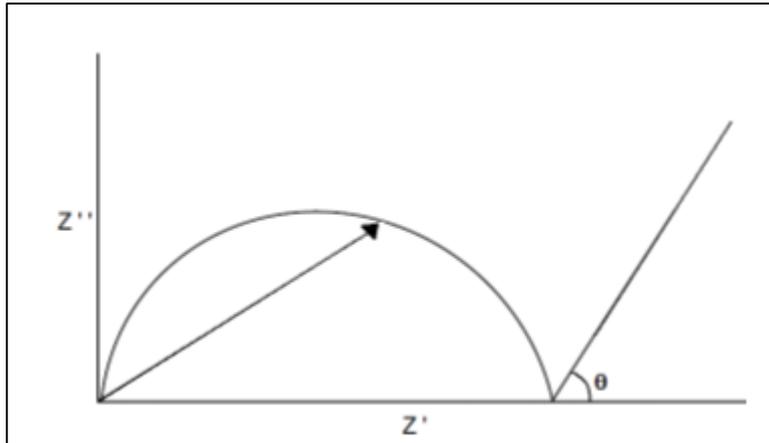


Figura 10- Diagrama de impedância. Z'' componente imaginário de impedância e Z' componente real da impedância.

Fonte: SABADINI, 2007.

A impedância é representada por pontos, em diferentes frequências, sobre a curva mostrada na figura 10. A distância entre a origem e um ponto é a magnitude da impedância em uma determinada frequência e o ângulo formado entre a reta e o eixo x corresponde à diferença de fase entre corrente e a voltagem. (SANTOS,1994 apud MOTA,2010)

O diagrama de Nyquist apresenta algumas vantagens, uma delas é a fácil visualização ôhmica devido ao formato do gráfico, extrapolando o semicírculo, onde a interseção com o eixo para um sistema eletroquímico fornece o valor da resistência do eletrólito. (SABADINI, 2007)

O valor da condutividade dos eletrólitos, σ (S/cm ou $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), pode ser calculada utilizando a equação 4 onde o valor de resistência (R_e) é a parte real da impedância, o valor de L (cm) é a espessura do eletrólito e A (cm^2) a área da superfície da amostra que estará em contato com os eletrodos. (SABADINI, 2007)

$$\sigma = L/(RA) \quad (4)$$

As medidas de condutividade em função da temperatura vão determinar qual o modelo de condutividade, Arrhenius ou VTF. O primeiro se caracteriza por uma linha reta do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura. No segundo caso, observa-se um comportamento exponencial do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura.

As medidas de condutividade dos eletrólitos foram realizadas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais da UFPel, utilizando um

potenciostato Autolab –PGSTAT 302N, em um intervalo de frequência de 10^1 a 10^6 Hz, com voltagens aplicadas em amplitude de 5mV. O porta amostra utilizado está na figura 11. As medidas em função da temperatura foram realizadas com a utilização de um forno onde o porta amostra era inserido, partindo da temperatura ambiente (25°C) até 80°C , realizando as medidas a cada intervalo 10°C .

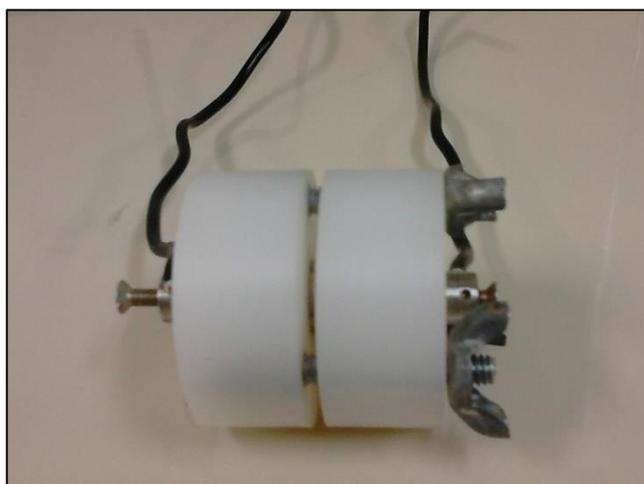


Figura 11- Porta amostra utilizado para realização da EIE.

4.3.2 Difratomia de Raios-X

Uma das formas da radiação eletromagnética são os raios-X, que possuem altas energias e pequenos comprimentos de onda, da ordem de grandeza do espaçamento atômico para sólidos. (CALLISTER, 2001)

Para a técnica de difração, um feixe de raios-X monocromáticos (de uma só frequência) é direcionado para a amostra, e mede-se a intensidade da difração pelo movimento do detector em diferentes ângulos. O difratograma obtido é característico da amostra de material e pode ser identificado por comparação em uma base de dados. (ATKINS, 2007)

A equação 5 é utilizada na análise de resultados de um experimento de difração de pó, sendo essa a equação de Bragg

$$2d \sin\theta = \lambda \quad (5)$$

Que relaciona os ângulos, θ , nos quais ocorre interferência construtiva para raios-X de comprimento de onda (λ), com o espaçamento, d , das camadas de átomos da amostra. (ATKINS, 2007)

As estruturas poliméricas são cadeias longas e flexíveis que se agregam para formar o material bruto. Em alguns polímeros as cadeias podem ser

dobradas para frente e para trás e uma sobre as outras. A simetria regularmente repetida dessa cadeia dobrável leva a cristalinidade, havendo um caráter cristalino nesses polímeros. Normalmente, as cadeias são arranjadas aleatoriamente e não em padrões tridimensionais regularmente repetidos, dando o caráter não-cristalino ou amorfo a esses polímeros. Muitos contêm ambas, regiões amorfas e regiões cristalinas, como mostra a figura 12. (ASHBY, 2007)

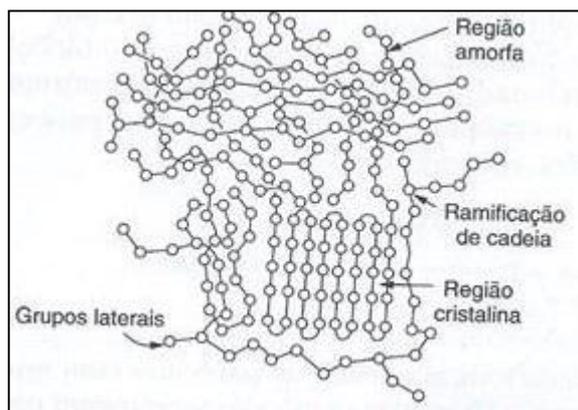


Figura 12 - Polímero com regiões cristalinas e regiões amorfas.
Fonte: ASHBY, 2007.

As regiões cristalinas dos polímeros tipicamente são muito pequenas e altamente distorcidas, produzindo linhas de difração muito largas. Por comparação da intensidade integrada estas linhas, com regiões de baixa intensidade, sem presença de picos, é devido à presença das regiões amorfas.

O grau de cristalinidade e a morfologia das regiões cristalinas definem a maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g). Por outro lado, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, alongação na ruptura e afeta a transparência óptica. (CANEVAROLO, 2002)

Principalmente, a presença de regiões cristalinas em ESPs pode interferir na movimentação dos íons ao longo da cadeia e com isso a diminuição da condutividade desses, e também afetar na transparência do material. Portanto, espera-se que o difratograma dos ESPs mostre uma região predominantemente amorfa.

Para a análise de difratometria de raios-x dos eletrólitos sólidos à base de goma xantana foi utilizado um difratômetro Shimadzu 6000 equipado com uma fonte de radiação Cu-K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) a 30 kV e 30 mA, em um ângulo de varredura de 10-80° (2 θ). As análises foram realizadas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais, UFPel.

4.3.3 Análises Térmicas

Abrange todos os métodos nos quais são realizadas medidas em uma dada propriedade, que é dependente da temperatura, com o seu aumento ou redução ou ainda sua variação com o tempo, a uma temperatura fixa. A análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) são técnicas normalmente empregadas para a análise térmica de materiais.

4.3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análise termogravimétrica (TGA, *thermogravimetric analysis*) é uma técnica de análise térmica, na qual a variação da massa de uma amostra é registrada em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controlada. O princípio de funcionamento é analisar a perda de massa da amostra a temperaturas variadas. A representação da massa ou do percentual da massa em função do tempo é denominada termograma ou curva de decomposição térmica. (SKOOG, 2002)

Os resultados finais de TGA são mostrados em um gráfico cuja abscissa é referente à temperatura (T) e a ordenada, à massa (M). Sendo que na maioria das vezes é difícil estimar o ponto no qual houve a temperatura de eliminação, pois a perda de massa não é abrupta na maioria dos casos. Portanto, é feita a sobreposição da curva de DTG (do inglês, *derivative thermogravimetry*) no mesmo gráfico, o qual representa a derivada da primeira curva, ou seja, dM/dT por T, sendo considerada a temperatura de eliminação do pico (mínimo para perda de massa e máximo para agregação de massa) desse gráfico. (SKOOG, 2002)

Com análise de DTG obtém-se a caracterização da estabilidade térmica e a possibilidade de estudar os processos que levam a degradação térmica do polímero.

As análises termogravimétricas dos eletrólitos foram realizadas nas instalações do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA- UFPel), em equipamento de análise térmica SHIMADZU TGA-60, utilizando-se aproximadamente 2mg de amostra, a qual foi aquecida da temperatura ambiente até 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera dinâmica de N₂ e fluxo de 50mL/min.

4.3.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

É uma técnica de caracterização de materiais na qual são medidas diferenças de fluxo de calor em uma amostra e em um material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma mudança de temperatura. O instrumento de DSC por fluxo de calor registra a diferença em fluxo de calor entre a amostra e a referência, enquanto a temperatura da amostra é mudada linearmente. (CANEVAROLO, 2002)

A amostra e a referência são mantidas a mesma temperatura e a energia fornecida aos aquecedores é ajustada continuamente em respostas aos efeitos térmicos da amostra. A área dos picos fornece a medida exata da energia elétrica necessária para manter ambas à mesma temperatura. (CANEVAROLO, 2002)

Utiliza-se a técnica de DSC para explicitar eventos térmicos de primeira (variações de entalpia) e segunda ordem (variação de capacidade calorífica ΔC_p). Os eventos endotérmicos observados em polímeros são: fusão, perda de massa, dessorção e redução. Eventos exotérmicos são: cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação e adsorção. (CANEVAROLO, 2002)

Para polímeros uma transição importante é a transição vítrea (T_g), na qual se iniciam os movimentos de segmentos da cadeia polimérica, ou seja, adquirem possibilidade de mudança de conformação. Abaixo de T_g o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais. O polímero se encontra no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço, como um vidro. A transição vítrea trata-se de uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, que afeta as variáveis termodinâmicas secundárias. (CANEVAROLO, 2002; MOTA, 2010)

Algumas propriedades mudam com T_g , como o módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração e o calor específico, com isso podem ser utilizadas para a determinação dessa transição. A figura 13 explicita a ocorrência da T_g e da temperatura de fusão. Onde a T_g está contida entre os pontos “a” e “c”, quando apenas uma temperatura é citada, geralmente, está referindo-se a temperatura no ponto “b” que equivale à metade de ΔC_p . (CANEVAROLO, 2002)

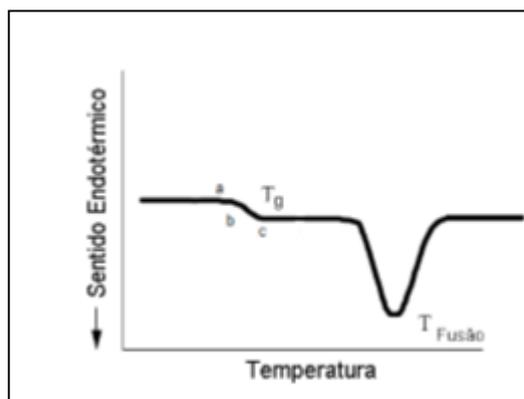


Figura 13 - Exemplo para determinar a T_g .
Fonte: MOTA, 2010.

As análises de DSC dos eletrólitos foram realizadas nas instalações do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA- UFPel). Foram realizadas duas varreduras para cada amostra, a primeira partindo da temperatura ambiente até 90°C, varredura esta realizada apenas para ambientar termicamente a amostra e eliminar a umidade presente, com taxa de aquecimento de 20°C/min. A segunda varredura foi realizada em um intervalo de temperatura de -120°C até 90°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Para essa análise utilizou-se equipamento de análise térmica SHIMADZU DSC-60, porta amostra de alumínio tampado e atmosfera dinâmica de N_2 com fluxo de 50 mL/min.

4.3.4 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia no UV-Vis (ultravioleta visível) opera entre 200 e 800nm do espectro eletromagnético e é baseado em medidas da radiação eletromagnética que é emitida ou absorvida por uma determinada amostra. Assim, pode-se descrever a estrutura da molécula detectando qualitativa ou quantitativamente os elementos presentes no composto. Isso ocorre através de

feixes de onda eletromagnética que incidem na amostra, esta absorve energia em determinados comprimentos de onda, os quais são detectados e transmitidos ao computador em forma de gráfico. (SKOOG, 2002)

A utilização da técnica de UV-Vis para ESP está baseada, principalmente na observação da transmitância deste material na região do visível (400 a 800nm), devido a possível aplicação em janelas eletrocromicas. Desta forma quanto maior a transmitância nessa região, maior será a transparência do filme. (DANCZUK, 2007)

As medidas de espectroscopia UV-Vis dos eletrólitos sólidos foram realizadas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais (UFPEl), sendo obtidas a partir de espectrômetro Agilent Instruments, utilizado para as medidas ópticas com comprimentos de onda de 200 até 800nm.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM, *scanning electronic microscopy*), a superfície de uma amostra que será examinada é irradiada por um fino feixe de elétron. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas, tais como elétrons retroespalhados e elétrons secundários, à medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. (CALLISTER, 2001)

A caracterização por MEV é a técnica mais importante para analisar a morfologia dos materiais, ente eles os polímeros. A superfície deve, necessariamente, ser condutora de eletricidade; um revestimento metálico muito fino deve ser aplicado sobre a superfície de materiais não-condutores. (CALLISTER, 2001)

Com as imagens obtidas por MEV é possível observar as possíveis mudanças realizadas na superfície dos eletrólitos, devido a adições de diferentes quantidades de ácido acético. As medidas de MEV dos eletrólitos foram realizadas na instalações do CEME-Sul da FURG através de

microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JSM-6610LV, com diferentes aumentos.

4.3.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy- AFM*) pode fornecer imagens de superfícies condutoras e não condutoras, permitindo a observação da topografia dessa superfície com uma resolução da ordem de nanômetros.

O princípio de funcionamento baseia-se na varredura da superfície em estudo por uma ponteira de dimensões muito pequenas integrada a um cantilever. A sonda, composta pela ponteira mais cantilever, é o componente básico da AFM, para alcançar a resolução atômica a ponta tem que terminar em um conjunto de átomos. A força entre a ponta e a superfície da amostra faz com que o cantilever se aproxime ou se afaste e essa deflexão é proporcional à força de interação. Quando a ponteira se aproxima da amostra há uma série de atrações e repulsões. A repulsão eletrostática predomina sobre a força atrativa e à medida que a distância diminui, as forças se tornam mínimas, correspondendo a distância entre os átomos (na ordem de alguns angstroms, na ordem da distância característica de uma ligação química). Os átomos da ponteira e da amostra estão em contato quando as forças repulsivas predominam. (FERREIRA,2006)

À medida que a ponta varre a amostra ou a amostra é deslocada sob a ponta, os diferentes tipos de “acidentes geográficos” encontrados sobre a superfície fazem com que a interação mude. As variações das interações são os fatores que provocam diferentes deflexões. Essas diferenças, captadas em um detector, são armazenadas e processadas por um computador, que as transformam em imagens topográficas da superfície bi e tridimensionais. A força mais comumente associada com AFM na deflexão do cantilever é a força de van der Waals. (SANGWAL, 1997 apud FERREIRA, 2006).

A AFM proporciona uma alta resolução espacial, tanto horizontal como vertical, proporcionando a visualização das superfícies em nível atômico de diferentes materiais e em diversos meios.

As medidas de AFM foram realizadas na UNIPAMPA, campus Bagé, utilizando-se um microscópio de força atômica da marca AGILENT serie 5500 e a área estudada foi de 10 x 10 μm .

5 Resultado e Discussão

5.1 Preparação dos Eletrólitos Sólidos Polimérico à Base de Goma Xantana

Com base na literatura referente a ESP à base de polissacarídeos, (DRAGUNSKI, 2003; DANCZUK, 2007; RAPHAEL, 2010), para a preparação dos eletrólitos foram utilizados diferentes tipos de plastificantes (como o sorbitol, glicerol e etilenoglicol) e agentes reticulantes (como o formaldeído e o glutaraldeído), bem como diferentes quantidades destes reagentes.

Quando utilizou-se etilenoglicol e o glutaraldeído obteve-se um eletrólito com boa transparência, flexibilidade, aderência e também livre de imperfeições em sua superfície, a figura 14 é uma fotografia digital do ESP após 5 dias do seu preparo e antes da realização das caracterizações.



Figura 14- Eletrólito sólido polimérico à base de goma xantana.

Assim, iniciou-se a preparação dos eletrólitos com diferentes quantidades de ácido acético para avaliar como seria o comportamento da condutividade iônica e da estrutura do eletrólito em função dessas diferentes concentrações. As composições dos eletrólitos estão descritas na tabela 2.

Tabela 2- Composição dos eletrólitos à base de goma xantana.

Eletrólito	Ácido acético (g)	Ácido acético (%m/m)	Etilenoglicol (%m/m)	Glutaraldeído (%m/m)	Goma Xantana (%m/m)
A	0	0	35	55	10
B	0,25	11,1	31,1	48,9	8,9
C	0,5	20	28	44	8
D	0,75	27	25,4	40	7,6
E	1	33,3	23,3	36,6	6,8
F	1,25	38,4	21,5	33,8	6,3
G	1,50	42,8	20	31,4	5,8
H	1,75	46,6	18,6	29,3	5,5
I	2	50	17,5	27,5	5
J	2,25	52,9	16,4	25,8	4,9
K	2,50	55,5	15,5	24,4	4,6
L	2,75	57,8	14,7	23,1	4,4
M	3	60	14	22	4
N	3,25	61,9	13,3	20,9	3,9
O	3,5	63,6	12,7	20	3,7
P	3,75	65,2	12,1	19,1	3,6
Q	4	66,6	11,6	18,3	3,5

Após a obtenção dos eletrólitos, como mencionado acima, realizou-se primeiramente as caracterizações eletroquímicas, e a partir desses resultados partiu-se para as caracterizações estruturais e morfológicas.

5.2 Caracterização dos Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Goma Xantana

5.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As análises de EIE foram realizadas para determinar a condutividade iônica dos eletrólitos preparados e avaliar a melhor composição dos mesmos. A análise foi realizada a temperatura ambiente para todos os eletrólitos listados

na tabela 2, e em seguida foi realizada para um grupo de amostras em diferentes temperaturas. Para a análise os eletrólitos foram cortados com um vazador de área $0,785\text{cm}^2$ e mantidos em um dessecador, com sílica gel e sob vácuo, para permanecerem livres de umidade até a realização das análises.

As análises foram realizadas em triplicata e os valores médios de condutividade iônica, relacionados com a porcentagem em massa de ácido acético utilizado, estão apresentados na figura 15. Devido à pouca variação da condutividade entre as amostras, somente alguns resultados foram plotados, de modo que não influenciou a tendência do gráfico. Esses resultados foram calculados utilizando a equação 4, observando a intercepção do semicírculo no eixo X, que é o valor de resistência, e as espessuras dos eletrólitos variaram de 0,10 a 0,15 mm e foram medidas com o uso de um paquímetro digital.

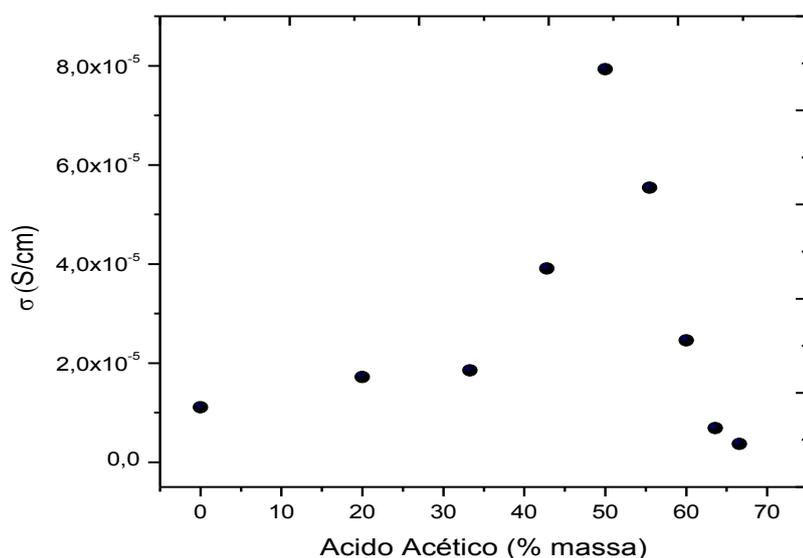


Figura 15- Condutividade dos ESP em função da concentração de ácido acético (%massa).

Primeiramente pode-se observar que a amostra sem a adição de ácido acético apresenta uma pequena condutividade iônica, este fato é relacionado a estrutura da goma xantana (figura 7) que possui ácido glucorônico e grupamentos acetila e piruvato, que certamente contribuíram para a condução iônica.

Observa-se que a condutividade iônica aumenta com a concentração do próton, atingindo um valor máximo de $7,93 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ com 50% em massa de ácido acético, acima desta concentração a condutividade decresce gradativamente. Os resultados estão de acordo com o esperado, e o

decréscimo na condutividade é explicado pela formação de agregados iônicos nos sítios de solvatação da cadeia polimérica pelo próton, que faz a diminuição da mobilidade dos íons nesta cadeia polimérica. (KUMAR, 2002)

O valor de condutividade iônica máximo obtido em temperatura ambiente mostra o potencial deste eletrólito para a utilização em dispositivos electrocrômicos, sendo comparável com outros polissacarídeos citados na literatura: como o amido $4,92 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ (COSTA, 2006); a gelatina $8,81 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ (MOTA, 2010); e o agar $1,1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ (RAPHAEL, 2010).

A figura 16 mostra os gráficos de impedância complexa para eletrólitos com diferentes quantidades de ácido acético (% massa) à temperatura ambiente.

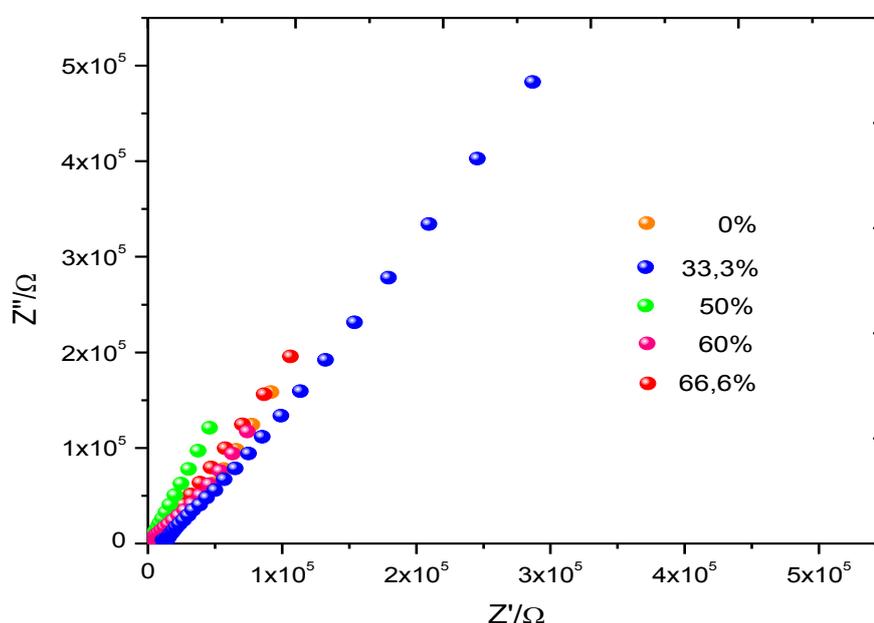


Figura 16- Impedância complexa dos eletrólitos com diferentes quantidades de ácido acético (%massa) à temperatura ambiente.

A figura 17a apresenta a medida de impedância complexa para o eletrólito que obteve a melhor resposta de condutividade iônica, 50% de ácido acético, e na figura 17b a mesma medida, mas com uma amplitude para melhor observação.

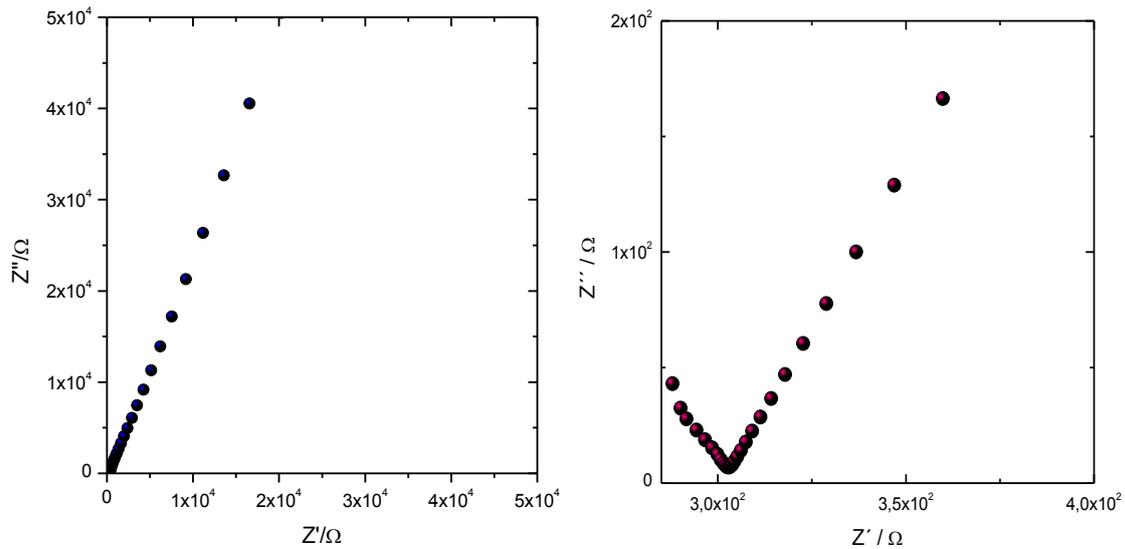


Figura 17- Medida de impedância para eletrólito com 50% de ácido acético(a) e região de baixas frequências (b).

Através do modelo de Nyquist, observa-se a formação do semicírculo e posteriormente, na região de baixas frequências (10 a 10^2 Hz), o início de uma linha com ângulo de 45° . Sendo esse ângulo característico do início do processo difusional do tipo de Warburg, mais citado para eletrólitos sólidos na literatura (COSTA, 2006), onde o eletrólito apresenta um certo valor de resistência e após ultrapassar este limite as espécies iônicas passam a se difundir no eletrodo de trabalho, acarretando na mudança de coloração do filme electrocrômico.

A figura 18 mostra os gráficos de impedância para o eletrólito com 50% de ácido acético em diferentes temperaturas, partindo da temperatura ambiente até 80°C , a leitura da impedância foi realizada a cada intervalo de 10°C .

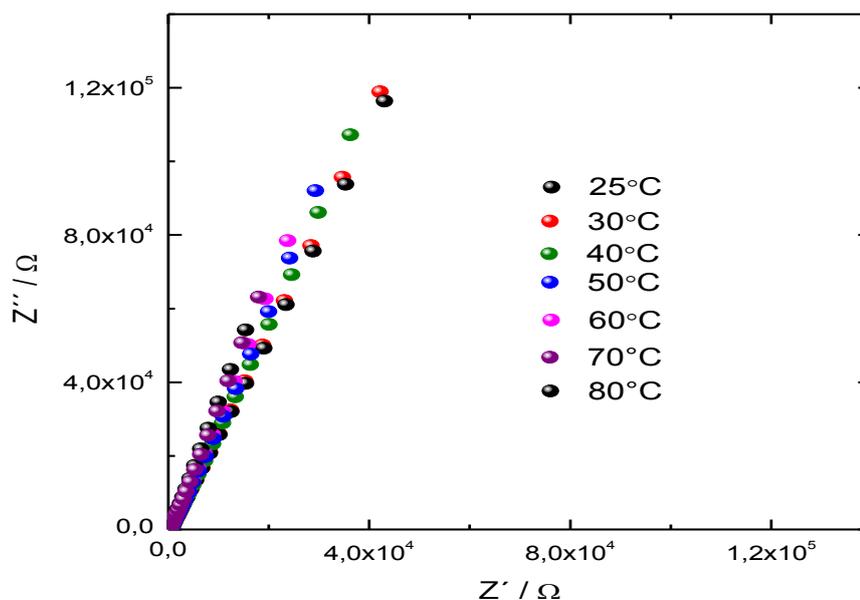


Figura 18- Impedância complexa em diferentes temperatura para o eletrólito com ácido acético na concentração de 50% em massa.

A condutividade aumenta de um valor inicial de $7,93 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ até um valor de $3,06 \times 10^{-4} \text{S/cm}$, com a variação da temperatura ambiente até 80°C . O aumento da condutividade com a temperatura é interpretado como um mecanismo de salto entre os locais de coordenação, as relaxações estruturais locais e movimentos segmentares dos complexos formados pelos prótons e a cadeia polimérica. Como a temperatura aumenta, a cadeia polimérica adquire rotações internas mais rápidas, favorecendo o movimento iônico inter-cadeias e intra-cadeia, resultando no aumento da condutividade do eletrólito polimérico. (REDDY, 2003) Os valores de resistência diminuem com o aumento da temperatura da amostra e da mobilidade iônica, no entanto, a concentração de portadores de carga nos eletrólitos poliméricos não aumenta necessariamente com a temperatura. (RATNER, 1989)

A análise da condutividade iônica em função da temperatura também foi realizada para averiguar como seria o possível mecanismo de condução iônica no sistema estudado, essa análise foi realizada para os eletrólitos com a adição de 0g (0%), 1g (33,3%), 2g (50%), 3g (60%) e 4g (66,6%) de ácido acético. A figura 19 mostra a relação linear entre o logaritmo da condutividade com o inverso da temperatura (K^{-1}), indicando um mecanismo do tipo Arrhenius nos eletrólitos analisados.

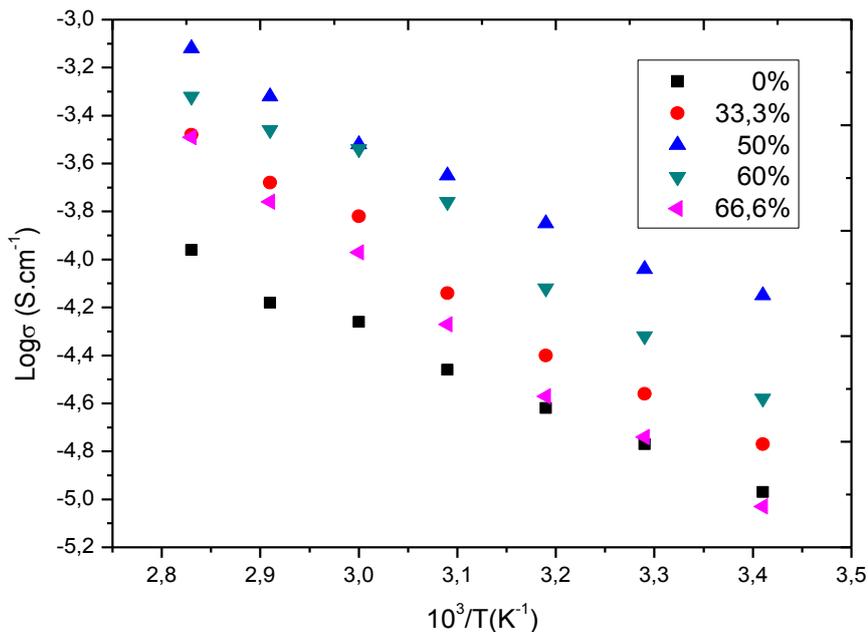


Figura 19- Log da condutividade em função da temperatura para ESP com diferentes concentrações de ácido acético (% em massa).

Assim, na condução iônica regida pelo mecanismo de Arrhenius há a predominância dos movimentos dos prótons em relação a movimentação da cadeia polimérica. Também segundo este mecanismo, não há transição de fase no polímero de domínio e nem na matriz formada pela adição de ácido acético. (REDDY,1999)

Como a equação de Arrhenius (equação 2) é uma equação do primeiro grau, onde o termo $-E_a/2,303R$ é igual ao coeficiente angular da reta, assim pode-se determinar a energia de ativação para cada amostra da figura 19. Os valores obtidos para a energia de ativação estão na figura 20, relacionado com a porcentagem de ácido acético e com o logaritmo da condutividade iônica.

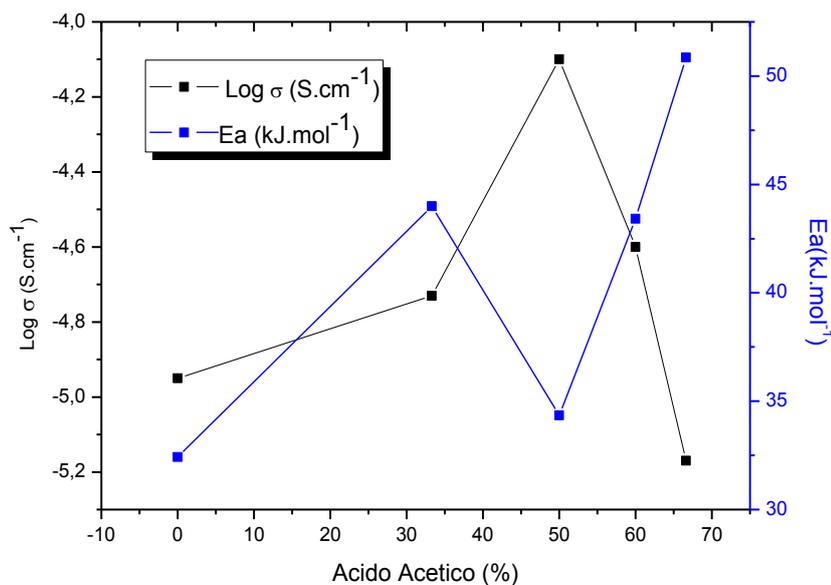


Figura 20- Energia de ativação e log da condutividade versus concentração de ácido acético (%massa).

Pode-se observar que para a maioria dos resultados a alta condutividade é associada a valores baixos de energia de ativação, a amostra com 50% de ácido acético tem uma energia de ativação de 34,34 kJ.mol⁻¹. Isso é associado ao fato de que para que os íons possam saltar de um sítio de solvatação para o outro necessitam de energia térmica suficiente (energia de ativação) para romperem suas barreiras de energia e se deslocarem, assim quando maior for a mobilidade dos íons (condução iônica) menor energia será necessária para esse rompimento. (DANCZUK,2007)

A amostra sem a adição de ácido acético apresenta um comportamento diferente do mencionado, com uma condutividade de $1,11 \times 10^{-5} \text{S.cm}$ e uma energia de ativação de 32,42 kJ.mol⁻¹. Explica-se esta peculiaridade pelo fato de que nesta amostra a única barreira existente é o próprio polímero, que solvata os íons e promove a condução iônica, havendo menores barreiras quando comparadas as amostras com a adição de ácido acético e também uma menor condutividade.

5.2.2 Difratomia de Raios-X

Para avaliar como seria a estrutura do polímero utilizado, realizou-se difratometria de raios-X com o pó da goma xantana. Analisando a figura 21, do difratograma resultante, pode-se observar que a goma xantana é um polímero predominantemente amorfo, pois apresenta um largo ombro sobreposto a um

pico centrado em 19° , e também apresenta pequenos picos de difração em 31° e 38° .

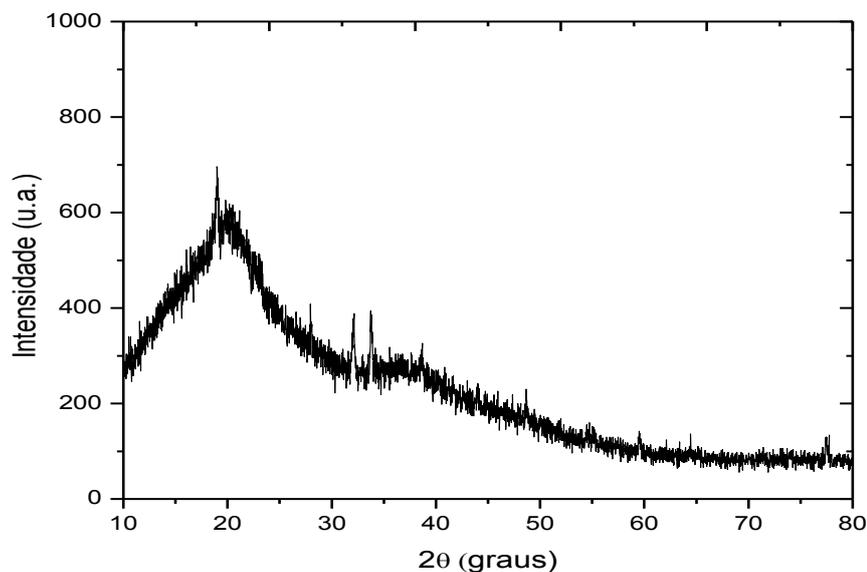


Figura 21- Difratograma do pó da goma xantana.

Para analisar a mudança de estrutura do eletrólito com diferentes concentrações de ácido acético foram realizadas análises de difratometria de raios-X para os eletrólitos com adições de 0g (0%), 1g (33,3%), 2g (50%), 3g (60%) e 4g (66,6%) do ácido. A figura 22 apresenta os difratogramas desses eletrólitos à temperatura ambiente.

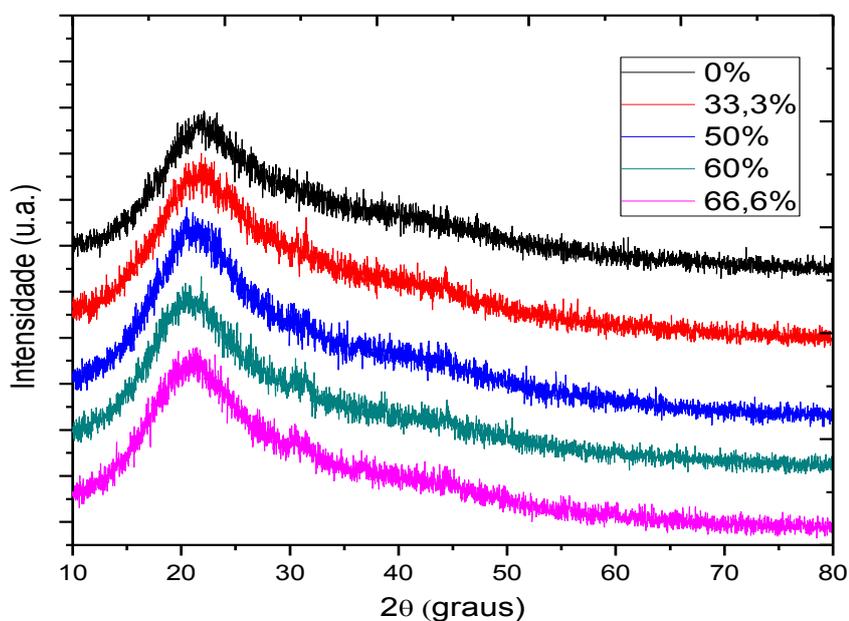


Figura 22- Difratogramas dos eletrólitos com diferentes quantidades de ácido acético (% em massa) à temperatura ambiente.

A partir dos difratogramas apresentados pode-se notar que houve a modificação da estrutura inicial da goma xantana favorecendo o caráter amorfo e o aumento da desordem na estrutura polimérica, essa modificação é atribuída a adição de quantidades constantes de plastificante aos diferentes eletrólitos. Os difratogramas apresentaram bandas difusas centradas em $2\theta=22^\circ$ não havendo mudança significativa de estrutura com as diferentes concentrações de ácido acético utilizadas.

A maior flexibilidade apresentada pela estrutura com caráter amorfo facilita o transporte iônico. Essa facilidade é impedida na fase cristalina, onde o material é densamente organizado e não há espaço suficiente para a movimentação iônica através da estrutura. Este tipo de estrutura também aumenta a transparência do material. (THAKUR,2012)

5.2.3 Análises Térmicas

5.2.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

O ESP à base de goma xantana, estudado neste trabalho, visa ser aplicado em janela eletrocromica, e está poderá ficar exposta há altas temperaturas por um longo período de tempo. Sendo de grande importância conhecer a estabilidade térmica do ESP preparado para não haja a degradação nem reações que comprometam a sua utilização. Assim, os eletrólitos preparados com diferentes concentrações de ácido acético e a goma xantana (GX) pura e em pó foram submetidos a análise termogravimétrica e os resultados estão na figura 23.

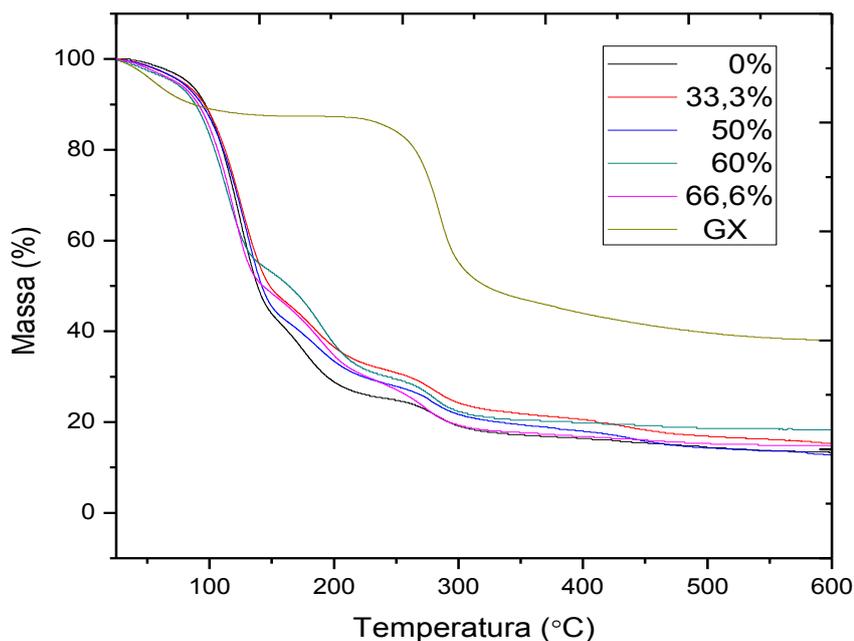


Figura 23- Curvas de TGA para eletrólitos com diferentes concentrações de ácido acético (% em massa).

Observando o termograma nota-se que todas as amostras dos eletrólitos apresentaram uma perda de massa inicial de até 10% até a temperatura de 90°C, essa perda é atribuída à presença de umidade residual. A partir dos 125°C começa a ocorrer uma perda mais brusca de massa, que vai até aproximadamente os 250°C, esta perda corresponde a 75% de massa inicial da amostra, sendo caracterizada como a degradação do eletrólito. A temperatura que inicia este processo de degradação é similar para todos os eletrólitos analisados, mostrando que a concentração do ácido acético adicionada não interfere na estabilidade térmica das amostras.

Observando a curva de degradação da goma xantana nota-se que com a obtenção dos eletrólitos há uma diminuição da temperatura de degradação do material estudado. Enquanto a goma xantana pura começa a degradar em 257°C, as amostras na forma de filmes começam a degradar em média a 125°C. Isto pode ser relacionado ao fato da adição do plastificante, etilenoglicol, no sistema que favorece os rearranjos intermoleculares, separando as cadeias, e com isso facilitando a degradação do eletrólito. Apesar de ocorrer esta diminuição da temperatura de degradação, ainda pode-se considerar que os eletrólitos obtidos são estáveis para a finalidade desejada.

Para o eletrólito com a adição de 50% de ácido acético em massa, foi plotado um gráfico de DTG e novamente de TGA, que está na figura 24, para avaliar qual a exata temperatura de degradação.

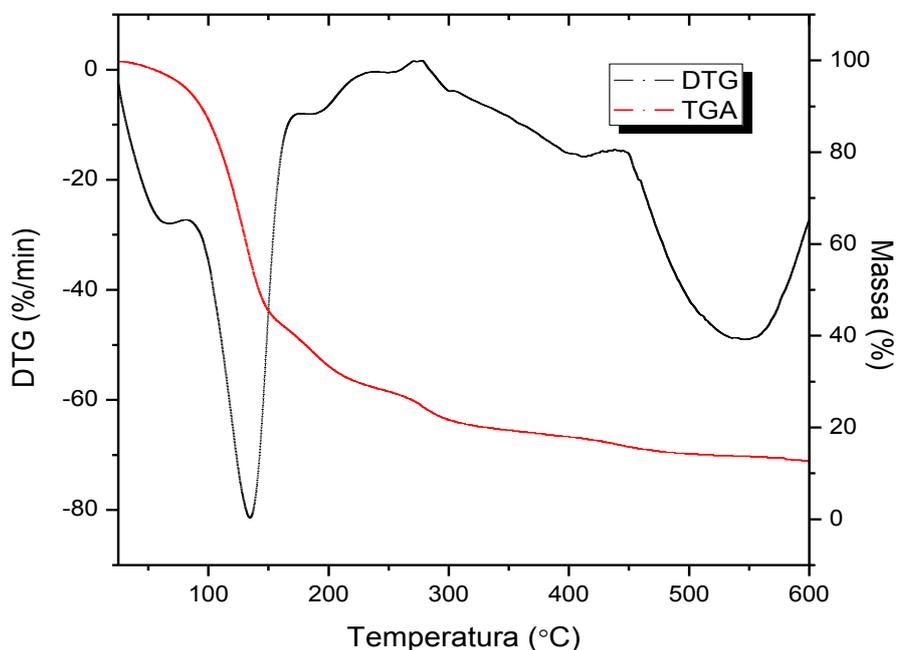


Figura 24- Curva de DTG (preto) e TGA (vermelho) do eletrólito com adição de 50% de CH_3COOH em massa.

Com a derivada da análise de TGA pode-se observar que a temperatura em que ocorre o início da degradação do eletrólito com o melhor resultado de condutividade é de 134°C . Do ponto de vista molecular, nessa temperatura ocorre a ruptura aleatória das cadeias poliméricas, acarretando na liberação de componentes de baixa massa molar que se vaporizam. (MACHADO,2004) Apesar de ocorrer a diminuição da temperatura de degradação em comparação ao polímero puro, como era esperado, pode-se considerar que os eletrólitos obtidos são estáveis para a finalidade desejada, já que no ambiente em que uma janela eletrocromica for implementada a temperatura não alcançará a 134°C , mesmos nos dias de calor mais intenso, e o eletrólito não se degradará.

5.2.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O plastificante foi adicionado para manter a estrutura predominantemente amorfa dos ESP à base de goma xantana, e também para que contribui-se com a diminuição da temperatura de transição vítrea. Essa temperatura está relacionada com o início dos movimentos de longo alcance

das cadeias poliméricas e influencia diretamente os valores de condutividade iônica. (DRAGUNSKI, 2003)

A transição do estado vítreo para o estado amorfo (mais flexível) é uma transição de segunda ordem, assim, é um processo acompanhado da variação da capacidade calorífica da amostra. Esse processo é visualizado no DSC por um desvio da curva da linha de base, a primeira derivada, quando a transição é completada a difusão térmica reconduz a amostra ao equilíbrio. Foram realizadas análises de DSC para a goma xantana (GX) pura e em pó, e para os eletrólitos com a adição de 0g (0%), 2g (50%) e de 4g (66,6%), as curvas de DSC estão na figura 25.

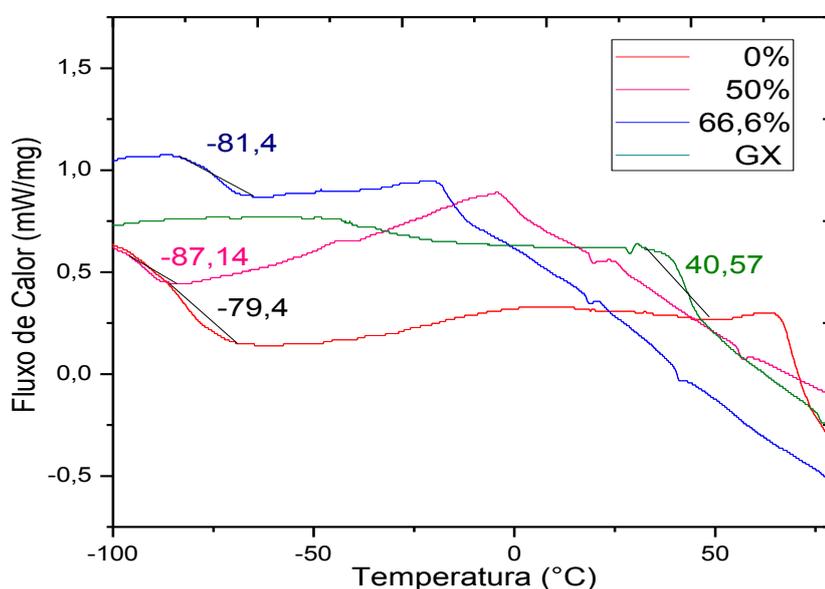


Figura 25- Curvas de DSC para eletrólitos com diferentes concentrações de ácido acético (% em massa).

Analisando os termogramas da figura 25, observa-se mudanças na linha de base, típicas de transição vítrea. Para a goma xantana pura obteve-se um resultado em temperatura ambiente com um valor de T_g de 40,57°C, na literatura foram encontrados valores discrepantes entre si e com o resultado obtido, assim não pode-se confirmar a T_g do polímero.

Nas amostras dos eletrólitos que realizou-se a adição de plastificante houve um decréscimo significativo na T_g , o início da mudança na linha de base difere para os eletrólitos analisados, sendo todas em temperaturas sub ambiente. A menor T_g é do eletrólito que obteve a melhor condutividade iônica, como já era esperado, em torno de -87°C, a partir desta temperatura a cadeia

polimérica se torna mais flexível auxiliando na mobilidade dos íons. Considera-se o resultado da T_g dos eletrólitos analisados como um bom valor, já que este está abaixo da T_g de outros eletrólitos à base de polissacarídeos encontradas na literatura, como do amido $-74,76^\circ\text{C}$ (DRAGUNSKI,2003), do ágar -78°C (RAPHAEL, 2010) e do alginato de sódio -46°C (IWAKI, 2010), sendo este um resultado muito mencionado e de fundamental importância para a fabricação de eletrólitos poliméricos.

5.2.4 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Para que um ESP possa ser aplicado em uma janela eletrocromica é necessário que este seja transparente na região no visível do espectro eletromagnético. Assim, a análise de UV-Vis foi realizada em duas faixas de luz, na região do ultravioleta de 250 a 400nm, e no visível de 400 a 800nm.

Os espectros foram obtidos para os eletrólitos com a adição de 0%, 33,3%, 50%, 60% e 66,6% de ácido acético em massa, as espessuras das amostras variaram de 0,10 a 0,15mm, e foram fixadas diretamente no caminho óptico do equipamento. Na figura 26 estão os espectros de transmitância para os eletrólitos preparados no intervalo de frequência de 250 a 800nm.

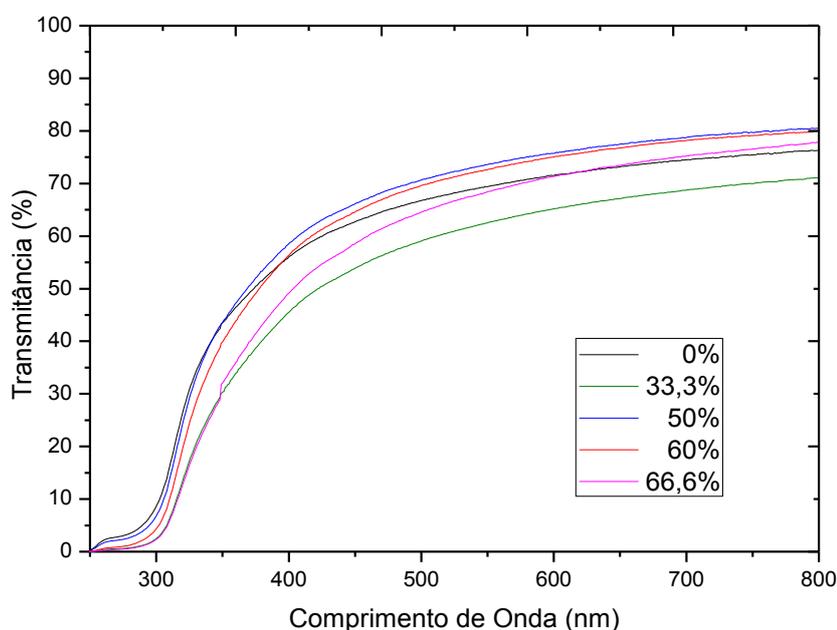


Figura 26- Espectros de UV-Vis para eletrólitos com diferentes quantidades de ácido acético (% em massa).

Pode-se observar que todos os eletrólitos analisados podem ser considerados transparentes na região do visível, com uma transmitância que

varia de 70% a 80% para $\lambda = 633 \text{ nm}$, e que essa transmitância não seguiu um padrão em relação as diferentes quantidades de ácido acético. Destaca-se a boa transparência do eletrólito com a adição de 50% em massa de ácido acético, o qual obteve os melhores valores de condutividade iônica, que apresentou uma transmitância de 80%. Os resultados encontrados são semelhantes aos de eletrólitos provenientes de outros polímeros naturais: como a quitosana com adição de LiCF_3SO_3 , que apresentou transmitância de 85% (DANCZUK, 2007), e de alginato de sódio com a adição de LiClO_4 , com transmitância de 80% (IWAKI, 2010).

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos ESP foi realizada através de análises por MEV para a visualização da morfologia da superfície das amostras. Nas figura 27, 28, 29, 30 e 31 estão as imagens dos eletrólitos com diferentes concentrações, com aumento de 200 vezes e de 10.000 vezes.

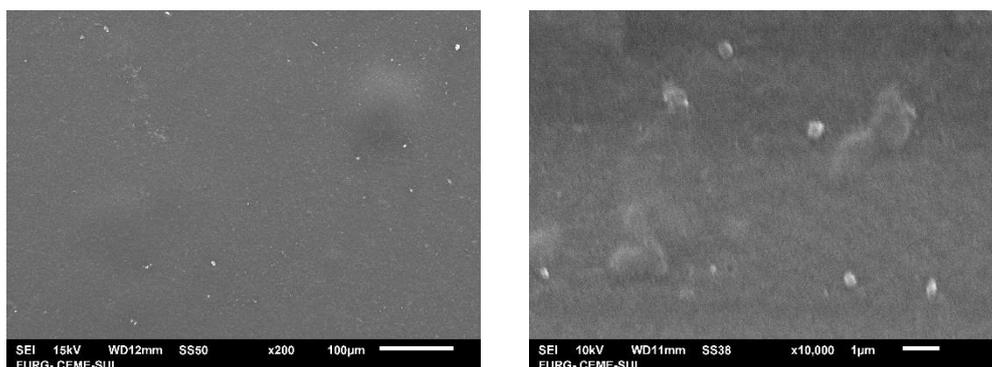


Figura 27- Micrografia do ESP com 0% em massa de CH_3COOH com aumento de (a)200x e (b)10.000X.

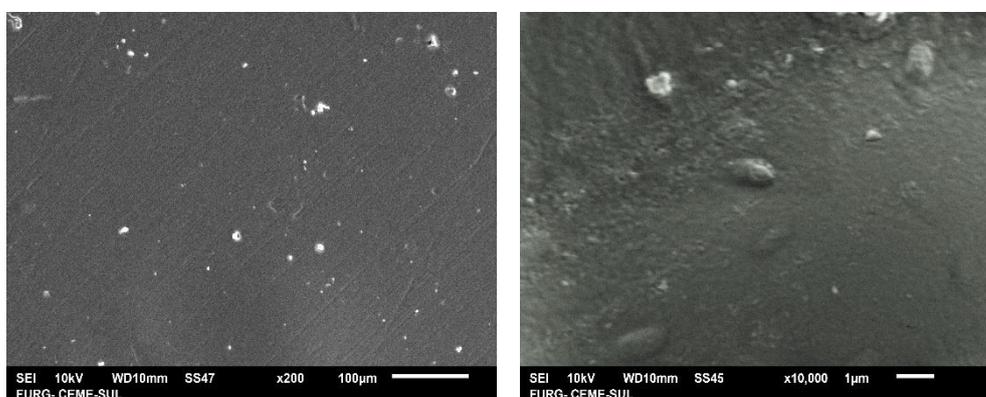


Figura 28- Micrografia do ESP com 33,3% em massa de CH_3COOH com aumento de (a)200x e (b)10.000X.

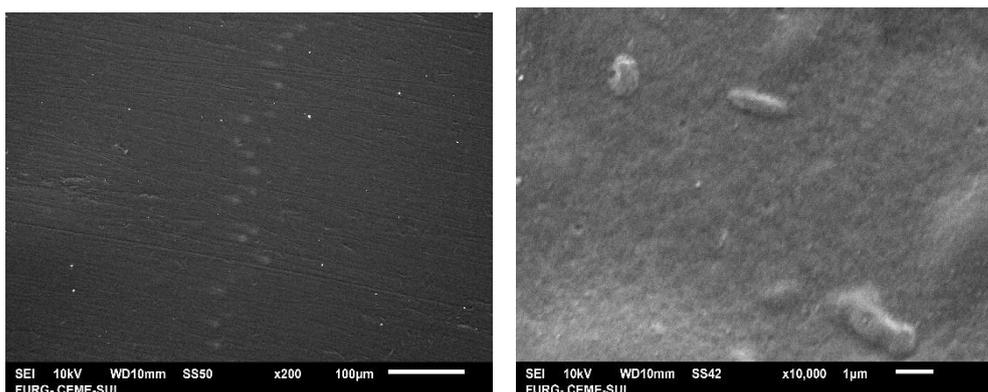


Figura 29- Micrografia do ESP com 50% em massa de CH_3COOH com aumento de (a)200x e (b)10.000X.

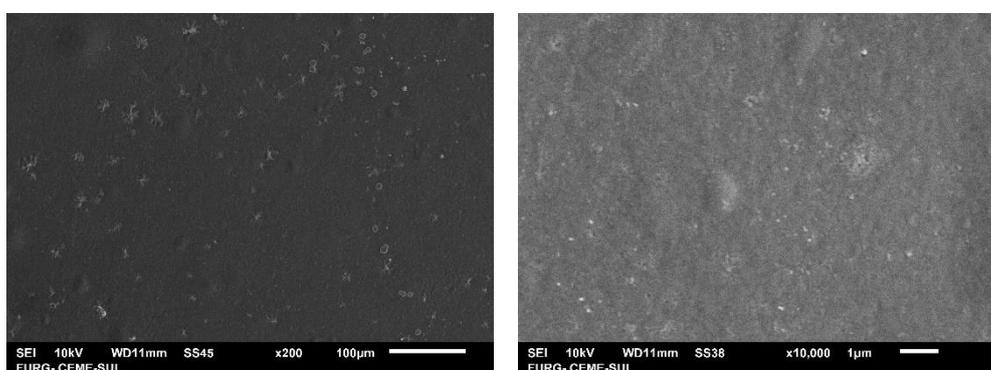


Figura 30- Micrografia do ESP com 60% em massa de CH_3COOH com aumento de (a)200x e (b)10.000X.

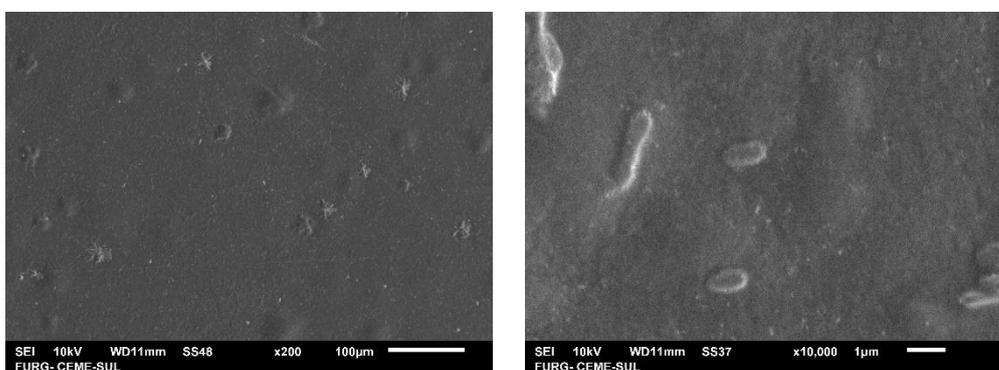


Figura 31- Micrografia do ESP com 66,6% em massa de CH_3COOH com aumento de (a)200x e (b)10.000X.

Ao observar as micrografias percebe-se que os eletrólitos são homogêneos, sem rachaduras e com a presença de alguns agregados incrustados na superfície. Possivelmente, esses agregados são aglomerados do polímero que não foram dissolvidos ou, então, impurezas aderidas durante o transporte e manuseio da amostra. Esses agregados, por serem em pequena quantidade, não comprometeram o desempenho do eletrólito, já que o mesmo

apresentou uma boa condutividade iônica. Porém, em trabalhos futuros pode-se aumentar a temperatura de preparo das amostras ou deixá-las por mais tempo com a temperatura de aquecimento usada atualmente e em contato com a sonda ultrassônica para eliminar estes agregados.

Não observou-se nenhuma mudança significativa na superfície da amostra em função da concentração de ácido acético adicionada.

5.2.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para complementar a análise de MEV e para averiguar a rugosidade dos eletrólitos, foram realizadas medidas de AFM para os mesmos eletrólitos analisados anteriormente, as imagens estão nas figuras 32, 33, 34, 35 e 36.

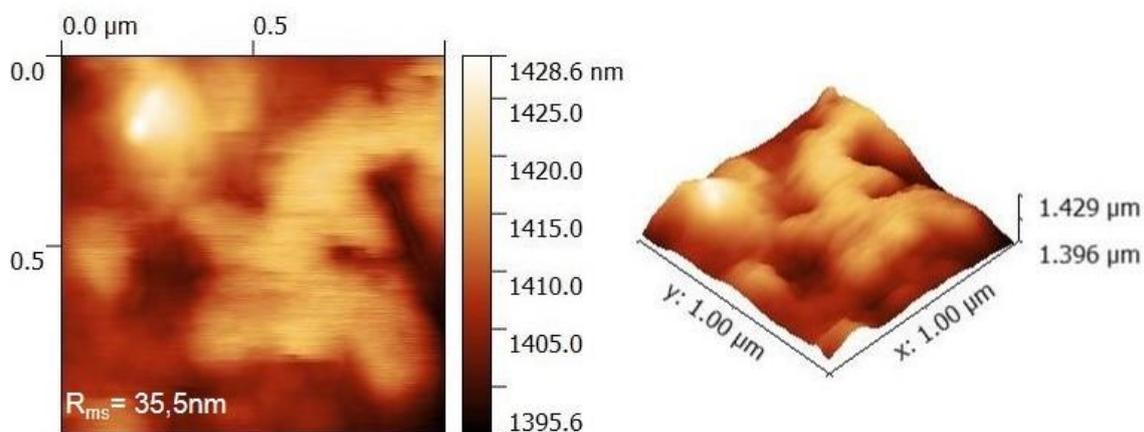


Figura 32- Imagem de AFM para o eletrólito com adição de 0% em massa de CH_3COOH .

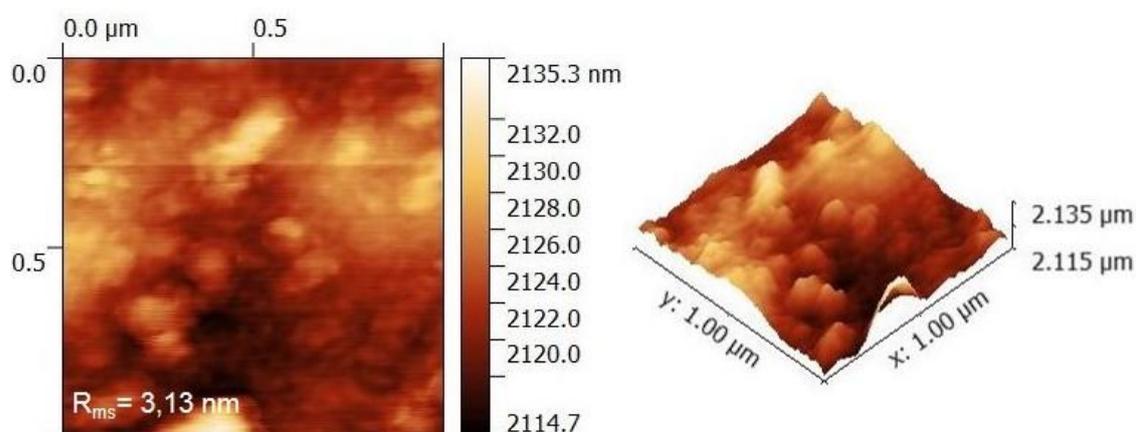


Figura 33- Imagem de AFM para o eletrólito com adição de 33,3% em massa de CH_3COOH .

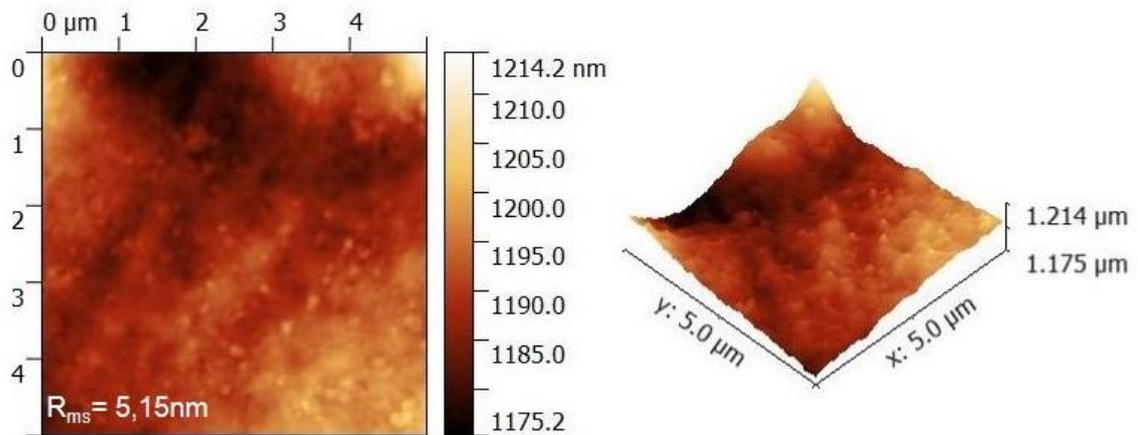


Figura 34- Imagem de AFM para o eletrólito com adição de 50% em massa de CH_3COOH .

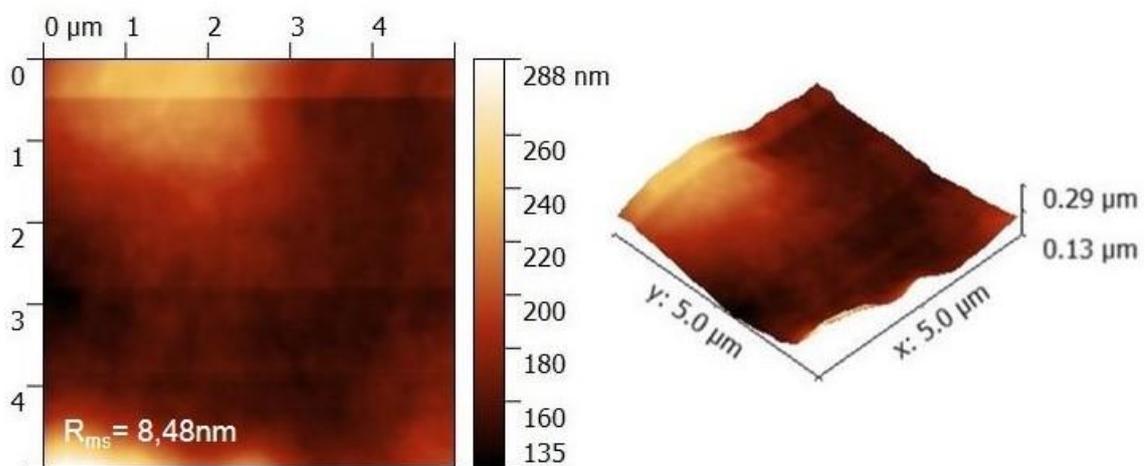


Figura 35- Imagem de AFM para o eletrólito com adição de 60% em massa de CH_3COOH .

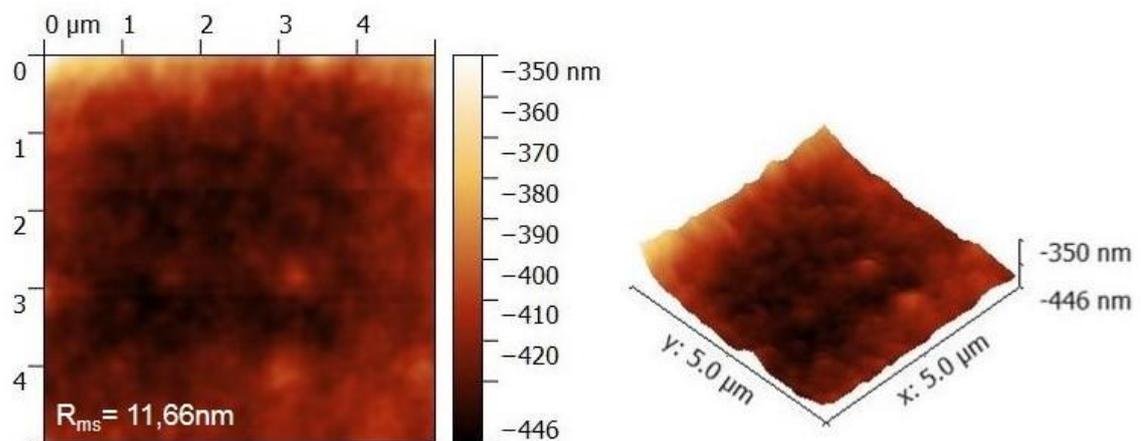


Figura 36- Imagem de AFM para o eletrólito com adição de 66,6% em massa de CH_3COOH .

Pode-se verificar que, semelhante ao observado no MEV, o eletrólito apresenta superfície sem rachaduras, mas com algumas imperfeições. Observou-se que a rugosidade média quadrática (R_{ms}) na superfície do eletrólito sem a adição de ácido teve um alto valor, com grandes grânulos. Com

a adição de ácido acético houve um decréscimo da R_{ms} e após um aumento gradativo com a adição de quantidades maiores.

Esses grânulos, como mencionado anteriormente, podem ser provenientes do polímero que não foi bem dissolvido, e a adição de ácido acético auxiliou na quebra dos grandes aglomerados em partículas menores. Pode-se também observar que a superfície tonar-se quimicamente mais homogênea com adições maiores de ácido, conseqüentemente este aumento auxilia na melhor dissolução do polímero, e faz com o mesmo seja dissolvido em aglomerados menores que aumentam a rugosidade da superfície.

6. Conclusões

Neste trabalho, foram preparados e caracterizados novos eletrólitos sólidos poliméricos à base de goma xantana e com a adição de ácido acético, como fornecedor de prótons.

Primeiramente, foi realizado um estudo sistemático para avaliar qual reagente e qual a proporção do mesmo seria necessário para a obtenção de eletrólitos com boas propriedades, como a flexibilidade, homogeneidade e aderência. Assim, o plastificante utilizado foi o etilenoglicol e o agente reticulante foi o glutaraldeído.

Foram preparados ESP com diferentes concentrações de ácido acético em massa de 0%, 33,3%, 50%, 60% e 66,6%, observando que com a adição de 50% de ácido acético houve o melhor resultado de condutividade iônica à temperatura ambiente, de $7,93 \times 10^{-5} \text{S/cm}$.

Com a realização de medidas de condutividade iônica em função da temperatura, observou-se em todas as amostras analisadas que a condutividade aumentava em função da temperatura, com uma condutividade máxima de $3,06 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ à 80°C . Através destas medidas também constatou-se o comportamento linear da condutividade em função da temperatura, identificando um mecanismo de condução iônica do tipo Arrhenius para todos os eletrólitos analisados e o eletrólito com 50% em massa de ácido acético apresentou energia de ativação de $34,34 \text{kJ.mol}^{-1}$.

Os difratogramas de raios-X dos ESPs evidenciaram a predominância do caráter amorfo, e que a adição de diferentes concentrações de ácido acético não influenciou neste caráter.

Em relação a estabilidade térmica, observou-se com a análise de TGA que os eletrólitos com diferentes quantidades de ácido acético apresentaram pouca variação em relação a temperatura de decomposição, em média iniciando em 125°C . O eletrólito com a adição de 50% de ácido acético apresentou uma temperatura inicial de decomposição de 134°C , sendo o que tem a melhor condutividade iônica e a melhor estabilidade térmica.

Foram realizadas análises de DSC para determinar qual seria a temperatura de transição vítrea dos eletrólitos, constatando que houve um decréscimo significativo na T_g da goma xantana com a adição do plastificante,

que era de 40,57°C e a do eletrólito com 50% de ácido acético apresentou a menor T_g entre os analisados, sendo esta de -87°C.

As micrografias de MEV e AFM mostraram que os eletrólitos apresentam uma boa homogeneidade e sem a presença de rachaduras em sua superfície. Pela análise de MEV não foi observada nenhuma diferença de morfologia em relação as concentrações diferentes de ácido acético. Porém, pela análise de AFM constatou-se que quanto maior a concentração de ácido acético, maior será a formação de aglomerados pequenos que aumentam a rugosidade da superfície do eletrólito.

Os valores de transmitância obtidos por UV-Vis, variaram de 70% a 80% na região do visível (400 a 800nm), o que pode-se considerar bons resultados de transmitância.

Com os resultados mostrados neste trabalho, pode-se concluir que é possível obter eletrólitos sólidos poliméricos à base de goma xantana, que até então não haviam sido estudados para este fim, e é possível a utilização destes eletrólitos em um dispositivo eletrocromico.

7. Referências Bibliográficas

AEGERTER, M. A. et al. Electrochromism in materials prepared by the sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, n. 1-3, p. 689-696, 1997.

ANDRADE, Juliana Ramos. **Eletrólitos Poliméricos Géis à Base de Pectina**. 2010. 161 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

ANDREEV, Y.G.; BRUCE, P.G. Polymer Electrolyte Structure and its Implications. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 8-9, p. 1417-1423, 2000.

APPETECCHI, G.B.; DAUTZENBERG, G.; SCROSATI, B. A New Class of Advanced Polymer Electrolytes and Their Relevance in Plastic-like Rechargeable Lithium Batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 103, n.1, p. 6-12, 1996.

ARGUN, A. A. et al. Multicolored electrochromism in polymers: Structures and devices. **Chemical Materials**, v. 16, n. 23, p. 4401-4412, 2004.

ARMAND, M. B.; CHABAGNO, J. M.; DUCLOT, M. J. **Proceedings of the Second International Conference on Solid Electrolytes**, St. Andrews, v. 5, Paper 6, 1978.

As Grandes Gomas. **Aditivos e Ingredientes**. v.71, p. 25-38, 2011. Disponível em: http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/. Acesso em 1 de outubro de 2014.

ASHBY, M.F.; JONES, D.R.H. **Engenharia de Materiais: Uma Introdução a Propriedades, Aplicações e Projeto**. 2ª ed. v.2. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007. 436 p.

ATKINS, P; JONES, L. **Princípios de Química- Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2007. 965 p.

AVELLANEDA, C. O., & PAWLICKA, A.; Preparation of transparent CeO₂-TiO₂ coatings for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v.335, n. 1-2, p. 245, 1998.

AVELLANEDA, C.O. et al. All solid-state electrochromic devices with gelatin-based electrolyte. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, p. 228-233, 2008.

BALOUKAS, B.; LAMARRE, J.M.; MARTINU, L. Electrochromic Interference Filters Fabricated From Dense and Porous Tungsten Oxide Films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.95, p.807-815, 2011.

BASKARAM, R. et al. AC impedance studies on proton conducting polymer electrolyte complexes (PVA+CH₃COONH₄). **Ionics**, v.10, p. 135-138, 2004.

BLUMBERG, A.A.; POLLACK, S. S.; HOEVE, C.A.J. **Journal of Polymer Science**, v. 2, p. 2499, 1964.

BORGES, C. D.; VENDRUSCOLO, C. T. Goma xantana: características e condições operacionais de produção. **Ciências Biológicas e da Saúde**, Londrina, v. 29, n. 2, p. 171-188, 2008.

BRUCE, P.G. Structure and Electrochemistry of Polymer Electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 40, n.13-14, p. 2077-2085, 1995.

CALLISTER, W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 5^a. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 705 p.

CANEVAROLO JR, S.V. **Ciência dos Polímeros**. 2^a ed. São Paulo: Artliber, 2002. 282 p.

CARAM, R.; SICHIERI, E.; PAWLICKA, A. Vidros eletrocromicos: vidros que mudam de cor. **FINESTRA**, n. 35, 2003.

CARMODY, J. et al. Residential Windows. A guide to New Technologies and Energy Performance. **London: W. W. Norton & Company**. Nova York. 1996.

CHUNG, S.H. et al. Enhancement of ionic conductivity by the addition of plasticizers in cationic monoconducting polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v.112, p.153-159, 1998.

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

COSTA, Rodrigo Guerreiro Fontoura. **Dispositivos Eletrocrômicos com Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Amido**. 2006. 112f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

CRISTIANO, Cláudia Menegaz Zaccaron. **Blendas Formadas por Caseína e Gelatina: Efeito da Adição de Plastificante e de Agente Reticulante e Interações com Copolímeros**. 2009. 157f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

Cross-Linking. Disponível em: www.soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Cross-linking. Acesso em 8 de fevereiro de 2015.

DANCZUK, Marins. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a Base de Quitosana**. 2007. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

DONNADIEU, A.; Materials Science and Engineering B3, v. 185, 1989.

DRAGUNSKI, D.C.; PAWLICKA A. Strach based solid polymeric electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology**. Section A, Molecular Crystals and Liquid Crystals, v.374, p.561-568, 2002.

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

FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, n.11, p. 13, 2000.

FARIA, Sandra. **Otimização da Produção e Caracterização de Goma Xantana Empregando Caldo de Cana**. 2009. 162f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

FERREIRA, A.A.P.; YAMANAKA, H. Microscopia de Força Atômica Aplicada em Imunoensaios. **Química Nova**, v. 29, n.1, p.137-142, 2006.

FIGUEIREDO, K. C. S.; ALVES, T. L. M.; BORGES, C. P. Poly(vinyl alcohol) Films Crosslinked by Glutaraldehyde Under Mild Conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, p. 3074–3080, 2009.

FONTANIELLA, B. et al. Identification of xanthans isolated from sugarcane juices obtained from scalded plants infected by *Xanthomonas albilineans*. **Journal of Chromatography B**, v.770, p.275-281, 2002.

GARCÍA-OCHOA, F. et al. Xanthan gum: Production, recovery, and properties. **Biotechnology Advances**, v.18, p. 549-579, 2000.

GESHEVA, K. A.; IVANOVA, T. M.; BODUROV, G. Transition metal oxide films: Technology and "Smart Windows" electrochromic device performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 4, p. 635-639, 2012.

GIROTTI, E.M.; DE PAOLI, M.A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, v.22, n.3, p.358-368, 1999.

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

GRANQVIST, C.G. Oxide electrochromics: Why, how, and whither. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.92, n.2, p.203-208, 2008.

GRANQVIST, C. G. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. In **Solar Energy**. v.63, n. 4, p. 199-216,1998.

GRANQVIST, C. G. Tungsten oxide films: ultraviolet absorption and semiconductor bandgap. In: GRANQVIST, C. G. **Handbook of Inorganic Electrochromic Materials**. 1^a. ed. Amsterdam: Elsevier, . p. 139-146,1995.

GRAY, F. M. Polymer Electrolytes, RSC **Materials Monographs**, Cambridge, 1998.

GUO, J. et al. Periodate oxidation of xanthan gum and its crosslinking effects on gelatin-based edible films. **Food Hydrocolloids**, v.39, p.243-250, 2014.

IMMICH, Ana Paula Serafini. **Reticulação de Compostos Poliméricos para Recobrimento de Superfícies**. 2009. 146f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento De Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

IWAKI, Yurika Okamoto. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de Alginato de Sódio**. 2010, 91f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Instituto de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

JANUARIO, Duarte Nuno Dias Pinto. **Preparação e caracterização de Electrólitos Sólidos Poliméricos Baseados em Ligas De Polímeros**. 2004. 148f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade do Minho, Braga-Portugal, 2004.

KELLY, I.E.; OWEN, J.R.; STEEL, B.C.H. Poly (ethylene oxide) electrolytes for operation at near room temperature. **Journal Power Sources**, v.14, n.1-3, p.13-21, 1985.

KIOSSEOGLOU, A. et al. Functionality of médium molecular weight xanthan gum produced by *x. campestris atcc1395* in batch culture. **Food Research International**, v.36, p. 425-430. 2003.

KUMAR, M.; SEKHON, S.S. Role of plasticizer's dielectric constant on conductivity modification of PEO-NH₄F polymer electrolytes. **European Polymer Journal**, v.38, n.7, p.1297-1304, 2002.

LAMPERT, C. M.; **Solar Energy. Materials**, v.11, n.1, 1984.

LUVIELMO, M.M.; SCAMPARINI, A.R.P. Goma xantana: produção, recuperação, propriedades e aplicação. **Estudos Tecnológicos**, v.5, n.4, p. 50-67, 2009.

MACHADO, B.A.S. et al. Mapeamento Tecnológico da Goma Xantana sob o Enfoque em Pedidos de Patentes Depositados no Mundo Entre 1970 a 2009. **Revista GEINTEC**, v.2, n.2, p.154-165, 2012.

MACHADO, Gilmara de Oliveira. **Preparação e Caracterização de Eletrólitos Sólidos Poliméricos a Partir dos Derivados da Celulose-Hidroxietilcelulose e Hidroxipropilcelulose**. 2004. 127f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

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

MATTOS, Ritamara Isis de. **Estudo de Condutores Protônicos a Base de Macromoléculas Naturais**. 2011, 183f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Instituto de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

MOTA, Lucas Ponez. **Preparação e Caracterização de Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Gelatina Comercial para Aplicação em Células Solares**. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

NERY, T.B.R. et al. Biossíntese de Goma Xantana a partir da Fermentação de Soro de Leite: Rendimento e Viscosidade. **Química Nova**, v.31, n.8, p.1937-1941, 2008.

NOGUEIRA, A.F. et al. Poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin)/ NaI: a promising polymer electrolyte for photoelectrochemical cells. **Solid State Ionics**, v. 140, p. 327-335, 2001.

PITTALUGA, M. The Electrochromic Wall. **Energy and Buildings**, v.66, p.49-56, 2013.

QUINTANILHA, R.C et al. Eletrocromismo: Fundamentos e a Aplicação de Nanomateriais no Desenvolvimento de Eletrodos de Alto Desempenho. **Química Nova**, v.37, n.4, p.677-688, 2014.

RABELO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Carlos: Artliber, 2000, 242p.

RAPHAEL, Ellen. **Estudo de Eletrólitos Poliméricos à Base de Agar para a Aplicação em Dispositivos Eletrocromicos**. 2010. 147 f. Tese (Doutorado

em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

RATNER, M.A.; NITZAN, A. **Conductivity in Polymer Ionics**. Faraday Discussions Chem. Soc., v.88, p. 19-42, 1989.

REDDY, Ch. V.S.; SHARMA, A.K.; RAO, V.V.R.N. Conductivity and discharge characteristics of polyblend (PVP + PVA + KIO₃) electrolyte. **Journal of Power Sources**, v.114, n.2, p.338-345, 2003.

REDDY, M. J.; SREEKANTH, T.; RAO, U.V.S. Study of the Plasticizer Effect on a (PEO +NaYF₄) Polymer Electrolyte and its use in an Electrochemical Cell. **Solid State Ionics**, v.126, p. 55-63, 1999.

ROCKS, J. K. Xanthan gum. **Food Technology**, v. 25, n. 5, p. 476-483, 1971.

SABADINI, Aline Cristina. **Eletrólitos poliméricos a partir de amidos de mandioca modificados (catiônico, eterificado e oxidado)**. 2007. 114f. Dissertação (Mestrado em Ciências (Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SANGWAL, K. et al. AFM Study of Etching of Cleaved {1 0 0} Faces of L-Arginine Phosphate Monohydrate Single Crystals I. Dislocation Etch Pits And Step Bunching. **Journal of Crystal Growth**, v.180, n.2, p.263-273, 1997.

SANTOS, Alexandra de Andrade. **Produção de Polissacarídeos Visando Obter Insumos Biológicos de Interesse para a Agricultura**. 2010. 58f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Departamento de Agronomia, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2010.

SANTOS, Liana Rita Marques dos. **Estudo da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica na análise de copolímeros de enxerto PEBD-g-AAm**. 1994. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

SENNA, André Martins. **Géis de Acetato de Celulose Reticulados: Síntese, Caracterização e Estudos de Adsorção de íons Cu⁺²**. 2011. 84f. Dissertação

(Mestrado em Ciência dos Materiais) – Campus Sorocaba, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

SILVA, M.M. et al. Characterization of Solid Polymer Electrolytes Based on Poly(trimethylenecarbonate) and Lithium Tetrafluoroborate. **Electrochimica Acta**, v.49, n.12, p.1887-1891, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª. ed. Madrid: Bookman, 2002. 836 p.

TAVARES, P.F. et al. Evaluation of Electrochromic Windows Impact in the Energy Performance of Buildings in Mediterranean Climates. **Energy Policy**, v.67, p. 68-81, 2014.

THAKUR, V.K. et al. Hybrid Materials and Polymer Electrolytes for Electrochromic Device Applications. **Advanced Materials**, v. 24, p. 4071-4096, 2012.

TORRESI, S. I. C.; OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 79-87, 2000.

WANG, F.C.Y. Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography I. Plasticizers. **Journal of Chromatography A**, v.883, p.199-210, 2000.

WARD, I.M. NMR Studies of Ionic Mobility and Molecular Mobility in Polymer Electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 13-14, p. 2071-2076, 1995.

WRIGHT, P.V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide). **British Polymer Journal**, v.7, p. 319-327, 1975.

ZIEGLER, J. P.; HOWARD, B. M. Applications of Reversible Electrodeposition Electrochromic Devices. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.39, n. 2-4, p. 317-331, 1995.