

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Centro de Desenvolvimento Tecnológico- CDTEC

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

**Síntese e Caracterização de Eletrólitos Sólidos Poliméricos à
Base de Álcool Polivinílico - (PVA) e Goma Xantana**

Izabel Moraes Caldeira

Pelotas, 2016

IZABEL MORAES CALDEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS
POLIMÉRICOS À BASE DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO - (PVA) E
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, 2016

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, meus maiores e mais sinceros agradecimentos vão para Deus, que me concedeu força e serenidade nos momentos em que faltaram coragem e que me fez, através da sua fé, vencer mais esta etapa.

Pela ajuda, confiança e compreensão do Professor César Avellaneda em todo o desenvolvimento deste projeto e principalmente por ter acreditado e apostado em minha capacidade.

Aos meus pais, Renato e Laura, pelo apoio incontestável em todos os momentos, pelo carinho e pelo estímulo em superar todos os obstáculos que houvessem pela frente. O amor deles me fez ser mais forte.

À minha avó Elda, pela amizade, compreensão, dedicação e palavras de apoio dadas, em todos os dias em que fraquejei. E também, pelo almoço quentinho todos os dias em que chegava cansada das aulas juntamente do abraço carinhoso.

Aos meus tios, Silvia e Tiago, pelo conforto, motivação e apoio. Por acreditarem e sempre me lembrarem da capacidade de vencer que possuo.

À toda minha família, no entendimento pelas ausências e apoio incondicional em todos os momentos.

Aos meus bichinhos: as felinas: Neny, Laila e Evinha; aos peludos Sara, Neri e Birica e ao peixinho BonJovi, que me proporcionaram alegria, carinho, aconchego e companhia para os dias e noite de estudos.

Às minhas amigas e colegas de coração: Andressa, Camila e Fabiele que nunca mediram esforços para me apoiarem e me ajudarem no que fosse necessário para a pesquisa, independente do dia e horário. Obrigada amigas, este trabalho é de vocês também!

Às minhas amigas de infância: Gabriele, Fernanda, Juliana, Lenize e Mariana. Mesmo cada uma seguindo sua vida em caminhos opostos, sempre nos mantivemos unidas e através delas, recebi o carinho necessário e ombro amigo sempre que precisei.

Às minhas amigas queridas: Daiane, Domitila, Janine e Nágila, por entenderam cada falta, por me darem forças e palavras carinhosas de motivação nos momentos em que mais precisei.

À minha grande amiga e irmã de coração Emanoele, que mesmo com a distância se fez sempre presente em minha vida com palavras de carinho e incentivo.

Ao meu grupo Magnificat, do Movimento de Emaús, pela amizade, por cada palavra, por cada oração, por cada sorriso e cada colo que recebi. Isso me deu muito conforto e muita fé, vocês foram minhas alavancas.

À todos os colegas e amigos que o curso de Engenharia de Materiais me proporcionou ao longo dos quatro anos de graduação. Pela paciência, risadas, aulas intermináveis e inúmeros trabalhos e provas que me fizeram ter base para prosseguir no mestrado.

Aos colegas e amigos de laboratório: Elton e Raphael, pela ajuda e risadas.

Ao professor Antônio Takimi, pela dedicação, ajuda, conselhos e por ser o exemplo de docente do qual pretendo seguir. Por independentemente de onde e quando, sempre estar presente nas minhas conquistas, derrotas e desafios.

Aos professores da Banca: Fernando e Marcos, pela disponibilidade, conselhos e ajuda no crescimento, desenvolvimento e concretização deste projeto.

As secretárias do curso de Engenharia de Materiais e do PPGCEM: Sandra e Ana, que além se funcionárias, sempre foram minhas amigas do peito e incentivadoras para a conclusão de mais esta etapa.

À Juliana Zanol, pelas medidas de DRX.

Ao professor André Gündel pelas medidas de AFM e ao professor Alexandre Galio pelas medidas de Propriedades Mecânicas, ambos pela UNIPAMPA-Bagé.

À FAPERGS pela concessão da bolsa de mestrado.

À UFPel e ao PPGCEM pela realização de mais esta etapa em minha vida profissional.

De coração, meu muito obrigada!

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

Trabalhos em Congressos

1. 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.
2. CALDEIRA, I.M.; LUDTKE, A.P.; CHOLANT, C.M.; TAVARES, F.C.; AVELLANEDA, C.O. *Solid Electrolytes based Collagen*. In: **XX SIBEE: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, 2015, Uberlândia-MG, Brasil.
3. CHOLANT, C.M.; LEMOS, R.M.J.; WESTPHAL, T. M.; CALDEIRA, I.M.; GÜNDEL, A.; FLORES, W.H.; AVELLANEDA, C.O. *Filmes Finos de V2O5: MOO3 e suas aplicações em eletrocromismo*. In: **XX SIBEE: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, 2015, Uberlândia-MG, Brasil.
4. CALDEIRA, I.M.; LUDTKE, A.P.; CHOLANT, C.M.; TAVARES, F.C.; AVELLANEDA, C.O. *Eletrólitos sólidos poliméricos à base de colágeno*. In: **XVII ENPOS: Encontro de Pós Graduação UFPEL**, 2015, Pelotas-RS, Brasil.
5. CHOLANT, C.M.; LEMOS, R.M.J.; WESTPHAL, T. M.; CALDEIRA, I.M.; GÜNDEL, A.; FLORES, W.H.; AVELLANEDA, C.O. *Filmes Finos de V2O5: MOO3 e suas aplicações em eletrocromismo*. **XVII ENPOS: Encontro de Pós Graduação UFPEL**, 2015, Pelotas-RS, Brasil.

Resumo

CALDEIRA, Izabel Moraes. “**Síntese e Caracterização de Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Álcool Polivinílico-(PVA) e Goma Xantana**”. 2016, 93f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

A presente pesquisa realizou o estudo e caracterização de novos eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVA e goma xantana, para o uso em dispositivos eletrocromicos flexíveis. O Álcool Polivinílico (PVA), é um polímero sintético, que é preparado pela polimerização do acetato de vinila, sendo transparente, incolor e solúvel em água. Juntamente com o PVA, utilizou-se um polímero natural, do qual é obtido através da bactéria *Xanthomonas*, que infecta a planta, e produz um polissacarídeo de alto peso molecular, conhecido como goma xantana, da qual é aditivo muito utilizado na indústria farmacêutica e alimentícia como estabilizante, espessante e emulsificante. Além destes, utilizou-se também para a formação dos filmes poliméricos, o glicerol como plastificante e formaldeído como agente reticulante. Como fonte de prótons, para promover a condução iônica, utilizou-se ácido acético. Os eletrólitos foram caracterizados 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. A Difractometria de raios-X foi realizada em temperatura ambiente, para determinar se os eletrólitos apresentavam um caráter amorfo ou cristalino. Foram realizadas medidas espectrofotométricas (UV-Vis) para determinar a transparência dos eletrólitos e absorção de luminosidade. Para o estudo da rugosidade realizou-se a análise de microscopia de força atômica (AFM). Realizou-se também, o teste para propriedades mecânicas para verificar a resistividade do filme. Os melhores resultados em relação à condutividade iônica, para os eletrólitos à base de goma xantana e à base de PVA com adição de 50% e 27% de ácido acético em temperatura ambiente, foram respectivamente de $7,93 \times 10^{-5}$ S/cm e $1,19 \times 10^{-5}$, enquanto o eletrólito à base de PVA-goma xantana, com a adição de 55% de ácido acético em massa, obteve valor de $19,7 \times 10^{-5}$ S/cm e com o incremento da temperatura à 80°C , a condutividade foi de $74,1 \times 10^{-5}$ S/cm. A partir do log da condutividade, observou-se um comportamento de Arrhenius na cadeia e uma baixa energia de ativação. Este mesmo eletrólito, apresentou um caráter predominantemente amorfo, com transmitância na região do visível de 80% e boa absorbância. No AFM, as rugosidades observadas para os eletrólitos à base de PVA, goma xantana e PVA-goma xantana foram de 52,2 nm, 18,4 nm e 31,7 nm, respectivamente. Por fim, no teste de ensaio de tração, não houve rompimento dos filmes de PVA e PVA-goma xantana, com força máxima aplicada de 18N, obtendo os seguintes valores de deformação de 1372,45 e 2322,35 e módulo de elasticidade de 0,0009 MPa e 0,0002 Mpa. Os resultados mostram que os eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVA-goma xantana são promissores para a aplicação em dispositivos eletrocromicos flexíveis.

Palavras chave: eletrólitos sólidos poliméricos; polímeros sintéticos, polímeros naturais, dispositivo eletrocromico flexível.

Abstract

CALDEIRA, Izabel Moraes. “**Synthesis and Characterization of Polymeric Solid Electrolyte to the Polyvinyl Alcohol Base-(PVA) and Xanthan Gum**”. 2016, 93f. Dissertation (Master Degree in Material Science and Engineering) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

This research was conducted to study and characterization of new solid polymeric electrolytes based on PVA and xanthan gum, for use in flexible electrochromic devices. Polyvinyl alcohol (PVA) is a synthetic polymer which is prepared by polymerizing vinyl acetate, transparent, colorless and soluble in water. Along with the PVA used is a natural polymer which is obtained by Xanthomonas bacteria which infects the plant, and produces a high molecular weight polysaccharide known as Xanthan gum, which is widely used additive in pharmaceutical and food as a stabilizer, thickener and emulsifier. In addition, it is also used for the formation of polymeric films, glycerol as plasticizer and formaldehyde as a crosslinker. As a source of protons to promote ionic conduction, acetic acid was used. Electrolytes have been characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to determine the ionic conductivity as a function of the concentration of mobile species (acid proton) and depending on the temperature. The X-ray diffraction was performed at room temperature to determine if the electrolyte had an amorphous or crystalline character. Spectrophotometric measurements were performed (UV-Vis) to determine the transparency of electrolytes and absorption of light. To study the roughness was carried out the analysis of atomic force microscopy (AFM). It was also conducted, testing for mechanical properties to verify the resistivity of the film. The best results with regard to ion conductivity for the electrolyte based on xanthan gum and PVA base with the addition of 50% and 27% acetic acid at room temperature were respectively 7.93×10^{-5} S/cm and 1.19×10^{-5} S / cm, while the electrolyte xanthan PVA gum base with the addition of acetic acid 55% by mass got value of 19.7×10^{-5} S/cm and increasing the temperature at 80 ° C, the conductivity was $74,1 \times 10^{-5}$ S/cm. From the log of the conductivity, there was an Arrhenius behavior in the chain and a low activation energy. This same electrolyte, presented a predominantly amorphous character, with transmittance in the visible region of 80% and good absorbance. In AFM roughness observed for PVA-based electrolyte, PVA xanthan gum and xanthan gum were 52.2 nm, 18.4 nm and 31.7 nm, respectively. Finally, the tensile test, no breaking of PVA films PVA and xanthan gum with a maximum force of 18N applied, obtaining the following strain values of 1372.45 and 2322.35 0 and modulus of elasticity , 0009 MPa to 0.0002 MPa. The results show that the solid polymeric electrolytes PVA xanthan-gum base are promising for application to flexible electrochromic devices.

Keywords: solid polymeric electrolytes; synthetic polymers, natural polymers, flexible electrochromic device.

Lista de Figuras

Figura 1: Esquematização de células eletroquímicas para utilização em dispositivos eletrocromicos. Tipos: (A) solução, (B) híbrida e (C) bateria.....	7
Figura 2: Princípio de funcionamento dos dispositivos eletrocromicos.....	10
Figura 3: Esquema ilustrativo de um dispositivo eletrocromico.....	11
Figura 4: Estrutura e funcionalidade do dispositivo eletrocromico.....	12
Figura 5: Protótipo de tela flexível proposta pela Samsung em 2013.....	14
Figura 6: iWatch produzido pela Apple.....	14
Figura 7: Representação da interação entre uma cadeia polimérica tipo POE e o cátion (a) e formação de par iônico (b) em sistemas eletrólitos poliméricos.....	21
Figura 8: Modelos esquemáticos para mecanismos de condução iônica em líquidos (a), sólidos cristalinos ou vítreos (b) e polímeros (c).....	21
Figura 9: Representação de uma ligação cruzada (cross-link)	25
Figura 10: Reação de Hidrólise alcalina de Poli (Acetato de Vinila) produzindo a Hidrólise Parcial do Poli (Álcool Vinílico).....	28
Figura 11: Unidade polimérica do Álcool Polivinílico – (PVA).....	28
Figura 12: Estrutura química do polissacarídeo goma xantana.....	31
Figura 13: Exemplos de: a) Circuito Elétrico e b) Seu diagrama de Nyquist representativo.....	33
Figura 14: Condições geométricas para a Lei de Bragg.....	35
Figura 15: Curva tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e elastômeros (curva C)	39
Figura 16: Fluxograma da preparação dos eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVA e goma xantana.....	43
Figura 17: Porta amostra utilizado para realização da EIE.....	44
Figura 18: Analisador mecânico-dinâmico (AMD) Q800TM (a). Suporte de tração com a amostra de filme (b).....	46
Figura 19: Eletrólito sólido polimérico à base de PVA-goma xantana na placa petri de vidro (a), retirado da placa petri (b).....	47
Figura 20: Condutividade dos ESP à base de goma xantana em função da concentração de ácido acético (%massa).....	61
Figura 21: Condutividade dos ESP à base de PVA em função da concentração de ácido acético (%massa).....	62

Figura 22: Condutividade dos ESP à base de PVA e goma xantana dos eletrólitos PX_1 à PX_10 em função da concentração de ácido acético (%massa).....	63
Figura 23: Condutividade dos ESP à base de PVA e goma xantana dos eletrólitos PX_5 à PX_10 em função da concentração de ácido acético (%massa).....	63
Figura 24: Condutividade dos eletrólitos com diferentes quantidades de ácido acético (%massa) à temperatura ambiente à base de PVA (a) e à base de PVA e goma xantana das amostras 5 à 10 (b).....	65
Figura 25: Medida de condutividade para eletrólito de PVA_2 com 47% de ácido acético (a) Medida de condutividade para eletrólito de PX_9 com 55% de ácido acético(b) e região de baixas frequências para o eletrólito de PVA e goma xantana com 55% de ácido acético (c).....	67
Figura 26: Condutividade em diferentes temperaturas para o PX_9, com ácido acético na concentração de 55% em massa.....	69
Figura 27: Log da condutividade em função da temperatura para ESP à base de PVA-goma xantana, com diferentes concentrações de ácido acético (% em massa).....	70
Figura 28: Energia de ativação e log da condutividade do ESP à base de PVA-goma xantana, em função concentração de ácido acético (%massa).....	71
Figura 29: Difratoograma do pó do PVA.....	72
Figura 30: Difratoograma do pó da goma xantana.....	73
Figura 31: Difratoograma do ESP à base de PVA.....	73
Figura 32: Difratoograma do ESP à base de goma xantana.....	74
Figura 33: Difratoograma do eletrólito sólido à base de PVA-goma xantana sem adição de ácido acético.....	74
Figura 34: Difratoogramas dos eletrólitos de PVA com diferentes quantidades de ácido acético (% em massa) à temperatura ambiente (a) e difratogramas dos eletrólitos de PVA e goma xantana com diferentes quantidades de ácido acético (% em massa) à temperatura ambiente (b).....	76
Figura 35: Espectros na região do UV-Vis de transmitância para eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVA-goma xantana, com diferentes quantidades de ácido acético (% em massa).....	78
Figura 36: Espectros de UV-Vis de absorbância para eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVA-goma xantana com diferentes quantidades de ácido acético (% em massa).....	79

Figura 37: Imagem de AFM para o ESP à base de PVA com adição de 47% em massa de CH ₃ COOH.....	80
Figura 38: Imagem de AFM para o ESP à base de goma xantana com adição de 50% em massa de CH ₃ COOH.....	80
Figura 39: Imagem de AFM para o ESP à base de PVA-goma xantana com adição de 55% em massa de CH ₃ COOH.....	80
Figura 40: Ensaio de tração finalizado, amostra de filme sem ruptura.....	82
Figura 41: Curvas típicas de tensão versus deformação para o ensaio de tração a 25 °C em filmes de PVA e PVA-goma xantana.....	83

Lista de tabelas

Tabela 1: Reagentes utilizados para preparação dos eletrólitos e respectivos valores	41
Tabela 2: Composição dos eletrólitos à base de PVA.....	59
Tabela 3: Composição dos ESP à base de PVA-goma xantana.....	60
Tabela 4: Comparação dos valores de condutividade obtidos para diferentes polímeros	64
Tabela 5: Deformação, Tensão e Módulo de elasticidade.....	84

Lista de abreviaturas, símbolos e siglas

AFM	Microscopia de Força Atômica
CCQFA	Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos
CH ₃ COOH	Ácido Acético
CEMIG	Companhia Energética de Minas Gerais
DE	Dispositivo Eletrocromico
DRX	Difratometria de raios-X
e ⁻	Elétron
E _a	Energia de Ativação
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ESP	Eletrólito Sólido Polimérico
F	Flúor
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor
H ⁺	Íon de Hidrogênio ou Próton
I ⁺	Íon
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
ITO	Óxido de Estanho Dopado com Índio
K ⁺	Íon Potássio
I ₀	Intensidade da radiação monocromática que incide na amostra
LCD	<i>Liquid crystal display</i>
Li ⁺	Íon Lítio
LiBF ₄	Fluorborano de Lítio
LiClO ₄	Perclorato de Lítio
LiPF ₆	Hexafluoro Fosfato de Lítio
MoO ₃	Óxido de Molibdênio (VI)
N ₂	Nitrogênio
Na ⁺	Íon Sódio
NaClO ₄	Perclorato de Sódio
Ni(OH) ₂	Hidróxido de Níquel (II)
NRRL	<i>Northern Regional Research Laboratory</i>

OLED	<i>Organic light-emitting diode</i>
PC	Carbonato de Propileno
PEO	Poli (Óxido de Etileno)
PET	Politereftalato de etileno
pH	Potencial Hidrogeniônico
PVA	Álcool Polivinílico
R_e	Resistência
R_{ms}	Rugosidade média quadrática
τ	Tempo de resposta eletrocromico
T_g	Temperatura de Transição vítrea
TiO_2	Dióxido de titânio
UV-Vis	Ultravioleta Visível
VTF	Vogel-Tamman-Fulcher
WLF	Williams-Landel- Ferry
WO_3	Óxido de Tungstênio (VI)
Y	Módulo de Young/Módulo de Elasticidade
Δ	Fator pré-exponencial
ΔE_a	Varição da Energia de Ativação
λ	Comprimento de Onda
σ	Condutividade Iônica ou tensão ou Constante de Arrhenius
σ_e	Condutividade Elétrica
$\sigma_{m\acute{a}x}$	Tensão máxima aplicada

Sumário

1.	Introdução	1
2.	Revisão Bibliográfica.....	5
	2.1.Eletrocromismo	5
	2.1.1.Parâmetros do Eletrocromismo.....	6
	2.1.1.Célula Eletroquímica.....	6
	2.2.Dispositivos Eletrocromicos.....	8
	2.3.Dispositivos Eletrocromicos Flexíveis.....	13
	2.4.Eletrólitos Sólidos Poliméricos.....	16
	2.5..Condução Iônica.....	18
	2.6. Plastificantes.....	22
	2.7.Agente Reticulante.....	24
	2.8.Polímeros Naturais e Sintéticos	25
	2.9.Álcool Polivinílico - (PVA).....	27
	2.10.Goma Xantana.....	29
	2.11. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	36
	2.12. Difractometria de Raios-X.....	35
	2.13. Espectroscopia na Região Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	40
	2.14. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	41
	2.15. Propriedades Mecânicas - Ensaio de Tração.....	42
3.	Objetivos.....	40
	3.1.Objetivo Geral.....	40
	3.2.Objetivos Específicos.....	40
4.	Materiais e Métodos.....	41
	4.1.Materiais.....	41
	4.2.Preparação dos Eletrólitos Sólidos Poliméricos.....	41

4.3.Caracterização dos Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de PVA e goma xantana	44
4.3.1. Metodologia utilizada para (EIE).....	44
4.3.2. Metodologia utilizada para Difratomia de Raios-X.....	45
4.3.3. Metodologia utilizada para (UV-Vis).....	45
4.3.4 Metodologia utilizada para (AFM).....	45
4.3.5. Metodologia utilizada para Propriedades Mecânicas – Ensaio de Tração.....	45
5. Resultados e Discussões.....	47
5.1. Preparação dos Eletrólitos Sólidos Polimérico à Base de PVA e Goma Xantana.....	47
5.2. Caracterização dos Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de PVA e Goma Xantana.....	60
5.2.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	60
5.2.2. Difratomia de Raios-X.....	72
5.2.3. Espectroscopia na Região Ultravioleta-Visível (UV-Vis) ..	76
5.2.4. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	79
5.2.5. Propriedades Mecânicas – Ensaio de Tração.....	81
6. Conclusões.....	85
7. Referências Bibliográficas.....	87

1. Introdução

A escassez de recursos energéticos nos últimos anos, tem trazido grande aumento da demanda por energia. Este fato, vem manifestando grande preocupação por parte dos pesquisadores.

Estamos em uma época em que o aquecimento global e a poluição ambiental são fatores dos quais não estão sendo tratados com a importância devida, logo a necessidade de alteração da matriz energética tornou-se prioritária. Há uma concordância de que a solução envolve questões ambientais e o controle sobre os riscos de escassez de energia.

Esta escassez, se deve ao maior consumo de fontes não-renováveis (60,6%) como o petróleo, gás natural e urânio, comparado ao uso de fontes renováveis como biomassa de cana, lixívia, que ainda é bem menor (39,4%). 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 (EPE, 2015).

Com isto, é ressaltada cada vez mais a necessidade de se investir mais em pesquisa e de outras fontes alternativas geradoras de energia, como por exemplo a energia eólica e solar, que possam vir a substituir os recursos energéticos que utilizamos exageradamente e sem devida consciência. Logo, provavelmente ocorrerá uma substituição por um conjunto de outras fontes energéticas.

Esta enorme dependência de fontes não renováveis de energia tem acarretado, além da preocupação permanente com o esgotamento destas fontes, a emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera. Sendo assim, outro fator que se faz necessário, é a mudança dos hábitos de consumo da população evitando o desperdício e consumo excessivo, que pode ser resolvida com eficácia através do uso de soluções tecnológicas, com o desenvolvimento de novos materiais e a otimização dos já existentes. (SILVA et al, 2013).

Com isto, fala-se em alternativas energéticas, das quais se caracteriza por todas as fontes energéticas primárias, tecnologias de transformação e conversão, objetivando a produção e uso final de eletricidade, calor ou

movimento, além das tecnologias associadas de armazenamento, automação e controle e eficiência energética. Entretanto, o encaminhamento futuro da energia depende de inúmeros fatores, o que torna a questão energética bastante ampla e complexa (CEMIG, 2012).

Assim, a solução não se trata de uma única ação, mas um conjunto de ações por parte de governos, academias, empresas e sociedade em geral. Como por exemplo, podemos citar a energia eólica, que é uma fonte de grande interesse para a produção de energia elétrica no Brasil, devido à abundância deste recurso natural, ou ainda a energia solar, ou aproveitamento solar, que é a energia proveniente do Sol que aquece a atmosfera de forma desigual, gerando a circulação atmosférica e o ciclo das águas, de modo que os ventos são aproveitados nos parques eólicos e o represamento possibilita a geração hidrelétrica, logo a energia solar se torna responsável pela geração de quase todas os outros tipos de energia (CEMIG, 2012).

Dentre as novas tecnologias, os materiais opticamente ativos vem despertando enorme interesse, especialmente aqueles com absorção, transmissão ou reflexão controláveis, devido às suas potenciais aplicações. Eles são conhecidos pela sua capacidade de mudar suas propriedades ópticas, em resposta a uma mudança nas condições do meio. Fazem-se por base do princípio do eletrocromismo, que é uma propriedade característica que alguns materiais ou sistemas apresentam de mudar de cor (absorção e/ou reflexão espectral) reversivelmente, em resposta a um potencial externo aplicado. Têm-se então, desenvolvido dispositivos eletrocromicos bastante promissores baseados na deposição/dissolução reversível de metais.

Travain et.al (2007), cita dispositivos eletrocromicos apresentam grande interesse tecnológico devido aos seus baixos custos de produção e à possibilidade de integração com outros sistemas orgânicos e inorgânicos como transistores, diodos e baterias. Além disso, possuem um alto contraste óptico com variação contínua de transmitância, memória ótica e diferentes operações nas mais diferentes faixas de temperatura. A necessidade das pesquisas sobre dispositivos flexíveis está na necessidade de autonomia destes. As inovações de baterias por exemplo, não acompanham o avanço do resto da tecnologia de smartphones por exemplo, pois lhe falta eficiência no consumo de energia.

Eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre a condução de íons em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem (FLORIO, 2004).

Os eletrólitos sólidos devem possuir as seguintes características: a) o material deve permitir sua utilização numa célula eletroquímica sem necessidade de um solvente, ou se for utilizado solvente, que o mesmo esteja contido no próprio material na forma ligada; b) a condutividade iônica a temperatura ambiente deve ser elevada e sua ordem de grandeza deve ser próxima às que apresentam as soluções líquidas de eletrólitos; c) a condutividade eletrônica do material deve ser desprezível para evitar o curto-circuito e a consequente descarga espontânea da célula eletroquímica (DINE-UFPE, s/a).

Atualmente, além do uso de polímeros, tem se intensificando o uso de polímeros naturais. Isto se deve pelo fato de eles possuírem importantes e interessantes características, como por exemplo: biodegradabilidade, facilidade de obtenção devido à produção independente de condições climáticas, pequena necessidade de espaço e etc.

Os exopolissacarídeos são produzidos devido à uma variedade de microrganismos do quais são caracterizados por serem gomas hidrossolúveis que possuem propriedades físicas, estruturais e químicas diferentes e possuem um destaque comercial importante no cenário atual (SOUZA et al, 2004). Um exemplo destas gomas é a goma xantana comercial, que é produzida pela linhagem de *Xanthomonas campestris* utilizando xarope de glicose como fonte de carbono, derivados de amônia como fonte de nitrogênio e fatores de crescimento sob condições aeróbias a 28°C e agitação constante. Após a fermentação, a goma é recuperada por precipitação com etanol, seca e moída (COTTRELL; KANG; KOVACS, 1980 apud SOUZA et al, 2004).

A goma xantana é caracterizada por ser um material não tóxico, com um baixo preço e biodegradável. A goma xantana possui a habilidade de modificar o comportamento reológico das suas soluções, dependendo principalmente da composição química, arranjos e/ ou ligações moleculares e peso molecular médio do polímero (BRANDÃO et al., 2008 Apud MILAS; RINAUDO, 1986).

Com isto, forma soluções viscosas a baixas taxas de concentração (0,05-1%) e possui ampla faixa de estabilidade a pH e temperatura (SUTHERLAND, 2002). Logo, a goma xantana vem a ser uma alternativa inovadora para o

desenvolvimento de eletrólitos sólidos poliméricos para a utilização em dispositivos eletrocromáticos.

Além da utilização de um polímero natural (goma xantana), acrescentou-se também o Álcool Polivinílico - (PVA- *Polyvinyl acetate*), que é um polímero sintético obtido através da reação de polimerização do acetato de vinila ou do acetato de etila, caracterizando um polímero de adição, ou seja, em que a macromolécula é a “soma” de monômeros, todos iguais entre si. O PVA caracteriza-se por se apresentar transparente e incolor, predominantemente amorfo e dispersa-se em meio aquoso com um agente emulsificante. Sua densidade é de aproximadamente $1,18 \text{ g/cm}^3$ com massa molar média de 5 000 g/mol até 500 000 g/mol. Logo, sua maior propriedade é a alta adesividade, sendo muito aplicado na fabricação de tintas de parede do tipo látex, em colas comuns, adesivos para papel e em gomas de mascar.

Não há atualmente, pesquisas semelhantes que introduzam este tema e tratem de eletrólitos sólidos poliméricos de PVA-goma xantana com aplicação para dispositivos flexíveis, logo há uma valorização inédita e a importância ressaltado do estudo do mesmo.

Na presente dissertação, preparamos e caracterizamos eletrólitos sólidos à base de PVA-goma xantana, sendo caracterizados por impedância eletroquímica, assim como estrutural, morfologia e optica para avaliarmos as possíveis aplicação em dispositivos eletrocromáticos flexíveis.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Eletrocromismo

O eletrocromismo consiste na mudança das propriedades ópticas de um determinado material após a aplicação de um estímulo elétrico na forma de corrente ou potencial. 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. Materiais podem ser considerados electrocromicos se apresentam distintas mudanças de coloração reversíveis quando submetidos a uma reação de oxidação ou redução, sejam estas mudanças de transparente para colorido, ou mesmo a mudança entre cores. Novas classes de materiais têm sido foco de características espectrais passíveis de serem controladas. DePaoli e Gazotti (2002), confirmam isso, dos quais dizem que o Eletrocromismo pode ser definido como a alteração persistente nas propriedades ópticas de um material de induzidas reversivelmente por processos redox.

Na equação 1, representa uma reação electrocromica catódica reversível, na qual o material electrocromico é denominado como "E". Nesta reação, existem íons presentes no eletrólito (M^+) são inseridos na matriz do composto para que ocorra a compensação de cargas (QUINTANILHA et al, 2014).



Quintanilha et al (2014) nos traz que as tecnologias desenvolvidas para o entretenimento têm tido grande impacto na sociedade e vem recebendo enormes investimentos. Com isto, diversos dispositivos baseados em eletrocromismo surgem como uma alternativa às tecnologias já empregadas pelos fabricantes dos produtos distribuídos no mercado como telas de LCD (*liquidcrystal display*), celulares e etc. Logo, ocorre um grande desenvolvimento em pesquisa e produção de dispositivos electrocromicos poliméricos, devido ao alto interesse industrial.

Os materiais cromógenos, são caracterizados pela mudança coloração quando são expostos a luz visível ou ultravioleta (exemplos: Cádmio ou prata), ou polímeros dopados com corantes orgânicos ou corantes orgânicos

incorporados a matrizes porosas inorgânicas. Por possuírem claramente características fotocromicas, são amplamente utilizados em lentes, espelhos e displays. Ou ainda, pode-se ter aplicado um campo elétrico que causa no material uma alteração de suas moléculas, fazendo com que os mesmos alterem sua cor original. Isto se deve à absorção óptica e espalhamento de camadas. Ainda, estes materiais possuem a possibilidade de retornar à sua cor, quando à uma suspensão na aplicação de potencial, conferindo assim, uma ótima alternativa energética (AEGERTHER, 1997).

2.1.1. Parâmetros do Eletrocromismo

O eletrocromismo possui alguns parâmetros importantes a serem considerados. O primeiro é o tempo de resposta eletrocromico (τ), que seria o tempo necessário para que o material mude de cor. Na maioria dos materiais, este tempo está na ordem de segundos. Já em dispositivos comerciais, considera-se tempos de resposta da ordem de minutos. Não há um critério específico para se determinar τ , sendo que este pode ser definido pela variação total da transmitância (ou absorbância) ou por uma fração desta. São comuns os trabalhos que admitem τ como o tempo necessário para a alteração de 2/3 da variação total do contraste óptico (QUINTANILHA, 2014).

Outro fator importante trazido por Quintanilha (2014), é a estabilidade do material eletrocromico, o qual idealmente não deve sofrer desgaste quando submetido a vários ciclos de alteração de cores. Os dispositivos também devem possuir memória óptica, que consiste na persistência da coloração após a aplicação do potencial, por um determinado tempo. Esta avaliação é feita pelo controle do eletrodo, do qual é mantido sob um potencial de oxidação ou redução para adquirir a coloração referente a esse estado. Logo, este o circuito é desligado e sua a variação de cor é monitorada em condições de circuito aberto.

2.1.1. Célula Eletroquímica

A perfeita composição da célula eletroquímica é fundamental para o bom funcionamento e a posterior utilização em dispositivos eletrocromicos.

Geralmente, são utilizados substratos (placas de vidro recobertas por uma fina camada de óxido condutor em escala nanométrica) para os eletrodos. Como por exemplo, o óxido de estanho dopado com índio (ITO) ou dopado com flúor (FTO). É necessário que o eletrodo utilizado possua um alto valor de transmitância (normalmente de 80%), sendo o FTO levemente mais escuro que o ITO.

As células electrocrômicas, de forma simplificada, podem ser divididas em três tipos, conforme ilustrado a seguir na figura 1.

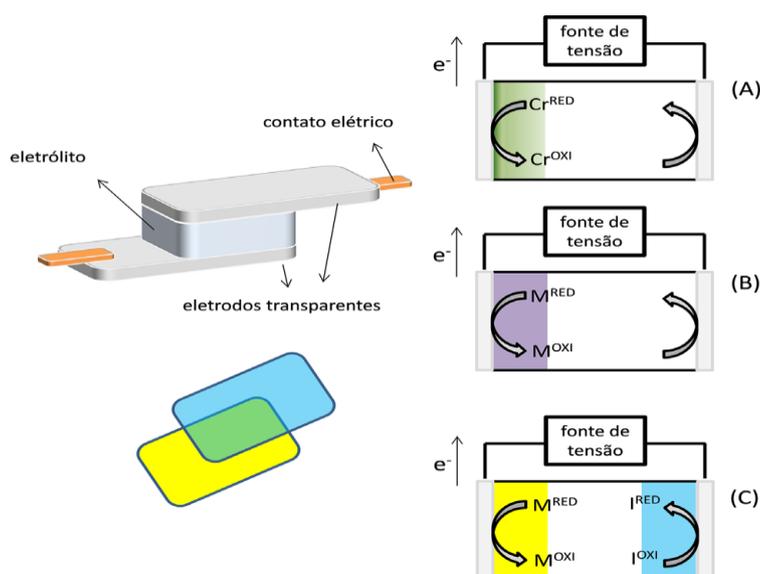


Figura 1: Esquematização de células electroquímicas para utilização em dispositivos electrocrômicos. Tipos: (A) solução, (B) híbrida e (C) bateria.
Fonte: Quintanilha, 2014 (Adaptado).

Podemos observar na célula do tipo (A), que o cromógeno no eletrólito está dissolvido e difundido até a superfície do eletrodo, participando das reações redox. Já na célula híbrida, do tipo (B), o eletrodo transparente é modificado com um cromógeno sólido na forma de filmes (M) sofrendo oxidação/redução. Por fim, no terceiro tipo de célula (C), o contra-eletrodo é modificado com um material electrocrômico complementar (I), visando uma maior combinação de cores (amarelo, verde e azul) (QUINTANILHA, 2014).

Sabemos que a coloração de um material electrocrômico é controlada pela variação do número de cargas envolvidas na reação electrocrômica. Conforme a literatura, existem diversas classificações de materiais electrocrômicos.

Segundo Mortimer (2005), os materiais electrocrômicos são de três tipos básicos: Os materiais do tipo I são solúveis no estado reduzido ou ainda oxidado

(redox), um exemplo seria o Protótipo Viologen, 1,10-di-metil 4,40-bipyridilium (*'methyl viologen'*). Os materiais do tipo II são solúveis em um estado redox, pois formam uma película sólida sobre a superfície de um eletrodo após a transferência de elétrons, um exemplo é 1,10-di-heptil-4,40 -bipyridylum (*'viologen heptilo'*). Em materiais de tipo III, tal como polímeros condutores, os dois estados redox são sólidos, e tais sistemas são geralmente estudados como filmes finos sobre superfícies do eletrodo. Para tipos II e III, uma vez que o estado redox foi mudado, nenhuma outra injeção de carga é necessária para manter o novo estado eletrocromico, logo são caracterizados por possuírem memória óptica. Já nos materiais eletrocromicos de tipo I, é necessário manter a corrente fluindo, sendo caracterizado por não possuir memória óptica.

Outras características também são importantes a serem destacadas como a temperatura, o controle de pH, a síntese, o método de preparação, aderência entre outros. E para obter-se estes parâmetros cada vez mais pesquisas estão sendo feitas.

2.2. Dispositivos Eletrocromicos

Segundo Pawlicka (2009), os dispositivos eletrocromicos (ECD) são sistemas de considerável interesse comercial devido à sua característica controlável à transmissão, à absorção e / ou à refletância. Como exemplo, temos esses dispositivos aplicados principalmente para atenuação em espelhos retrovisores de automóveis e também em algumas janelas inteligentes que podem regular os ganhos solares de edifícios. Outra possível aplicação de ECDs incluem células solares, monitores de tela plana, recobrimento para conservação de alimentos congelados.

Sabe-se que ao longo dos últimos 20 anos, quase 1.000 patentes e 1.500 artigos em revistas tenham sido publicadas com a palavra-chave "janelas" eletrocromicos. A maioria destes documentos relatam sobre materiais para dispositivos eletrocromicos e apenas alguns deles sobre os sistemas completos (PAWLICKA, 2009).

Segundo White et al. (2009), os materiais para dispositivos eletrocromicos são amplamente estudados para determinar suas propriedades ópticas. Muitos óxidos de metais de transição são usados como materiais para os ECD na sua absorção óptica e reversível que muda com a inserção / remoção de íons de H⁺

ou íons Li^+ . A difusão do estado sólido de íons em um material electrocrômico são limitada por dois fatores: o coeficiente de difusão, que depende da estrutura cristalina do material, e o comprimento do caminho de difusão, indicado pela microestrutura do filme.

Em 1704, Diesbach (1761) descobriu o Azul da Prússia (hexacianoferrate - pigmento), cuja coloração muda de transparente para azul. Em 1815, Berzelius observou mudanças de coloração de WO_3 ligeiramente aquecido em atmosfera de H_2 . Já em 1824, Wöhler descreveu mudanças de coloração em WO_3 após a reação com Na. Mas um marco importante deste assunto foi em 1953 quando Krauss demonstrou uma detalhada descrição do processo de electrocromismo em WO_3 , porém esse estudo laboratorial nunca foi publicado. Alguns anos mais tarde, Platt propôs o termo electrocromismo e Deb descreveu a reação electrocrômico. Deb também inventou e patenteou o primeiro dispositivo electrocrômico (PAWLICKA, 2009).

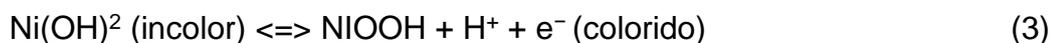
Arman (2001), cita três tipos diferentes de materiais electrocrômicos, citados nas três equações a seguir:

- Aqueles que são incolor no estado oxidado e colorido no estado reduzido:



Em que M é hidrogénio ou um metal alcalino. Este tipo de material é chamado de material colorido catodicamente.

- Aqueles materiais que são coloridos no estado oxidado e incolor no estado reduzido:



Este tipo de material é chamado de material colorido anodicamente. É característico por serem aqueles materiais que são coloridos em ambos os estados os mecanismos. A coloração é muitas vezes semelhantes aos dos materiais dos tipos citados anteriormente.

Dentre estes materiais característicos por possuírem estes mecanismos de coloração, as janelas, espelhos e displays possuem os principais exemplos de aplicação, como podemos observar na figura 2:

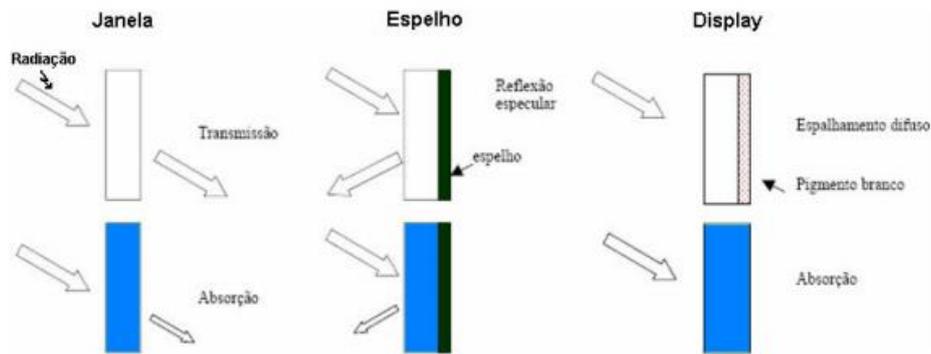


Figura 2: Princípio de funcionamento dos dispositivos eletrocromáticos.
 Fonte: RIOS, 2007 (Adaptado).

Resumidamente, cada aplicação exemplificada na figura acima, possui um determinado objetivo de aplicação, como no caso das janelas eletrocromáticas, das quais serão responsáveis por absorver parte da luminosidade refletida por radiação (U.V), da qual vai causar um conforto térmico maior, ou ainda, nos espelhos, que o objetivo será de refletir a radiação que é incidida, para poder causar um conforto visual. Já nos displays, o funcionamento é bem semelhante aos espelhos, entretanto no lugar do espelho, o display possui uma camada de pigmento branco, que vai ser responsável por causar um espalhamento difuso da radiação incidida podendo assim assumir diferentes colorações, como por exemplo, placas luminosas.

Os dispositivos eletrocromáticos são basicamente constituídos por um par de eletrodos com o material eletrocromático dissolvido em um eletrólito encaixado entre eles. Para os materiais de inserção de íons, ocorre a necessidade de um eletrólito (ou condutor de íons) diferente do material eletrocromático; porém, em contato com ele (DONNADIEU, 1989).

Podemos observar na figura 3, a estrutura de um dispositivo eletrocromático, do qual possui dois condutores eletrônicos transparentes (vidro ou plástico), um filme transparente eletrocromático, um eletrólito e um contra eletrodo, que serve como um depósito de íons. Os condutores transparentes, geralmente são utilizados de FTO (fluorine doped tin oxide) ou ITO (indium tin oxide), podendo ser de gel, sólido ou líquido. A escolha destes condutores depende da aplicação, sendo que FTO possui uma maior aplicabilidade em larga escala, devido ao valor e facilidade de obtenção. (GESHEVA et al., 2012).

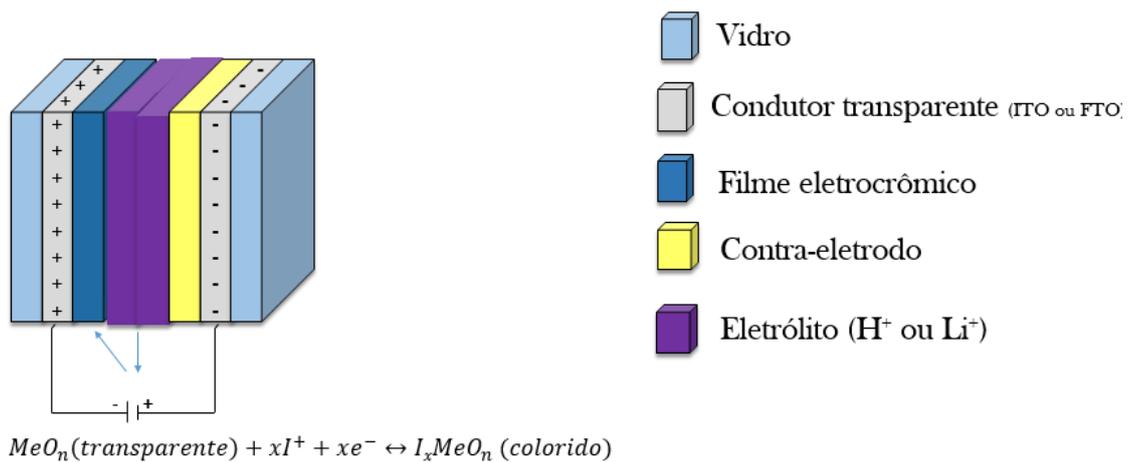


Figura 3: Esquema ilustrativo de um dispositivo eletrocromático.

Com a aplicação de um determinado potencial, através da equação observada na figura, ocorre uma inserção de íons e elétrons que migram do eletrólito para o filme eletrocromático, ocasionando a mudança de transparente para colorido. Entretanto, como foi citado anteriormente, este processo é reversível, podendo haver uma compensação de cargas extraídas e fazendo com que o filme retorne ao seu estado original.

Algumas características (tempo de resposta, eficiência, efeito memória, entre outros) de um dispositivo eletrocromático dependem não somente da natureza e do estado (líquido ou sólido) dos componentes mas também, de vários outros parâmetros, como os métodos de preparação, temperatura, mistura, estabilidade da interface líquido - sólido, cristalinidade, estequiometria, e aderência, além de outros. Para um dispositivo eficiente, estas características deveriam ser da ordem de: tempo de resposta < 100 ms, ciclo de energia < 50 mJcm⁻² e, tempo de vida de 10⁵ - 10⁷ ciclos (TORRESI, 2000).

Podemos observar na figura 4, O exemplo de estrutura de um dispositivos eletrocromático, em que o sistema é composto por um substrato de vidro; um eletrodo condutor transparente (ITO); um filme eletrocromático (filme fino de WO₃); uma camada intermediária formada pelo eletrólito com íons de Li⁺; e um contra-eletródo (filme fino de CeO₂ ou CeO₂-TiO₂). Em seguida, o eletrodo condutor transparente (ITO) e o substrato (vidro).

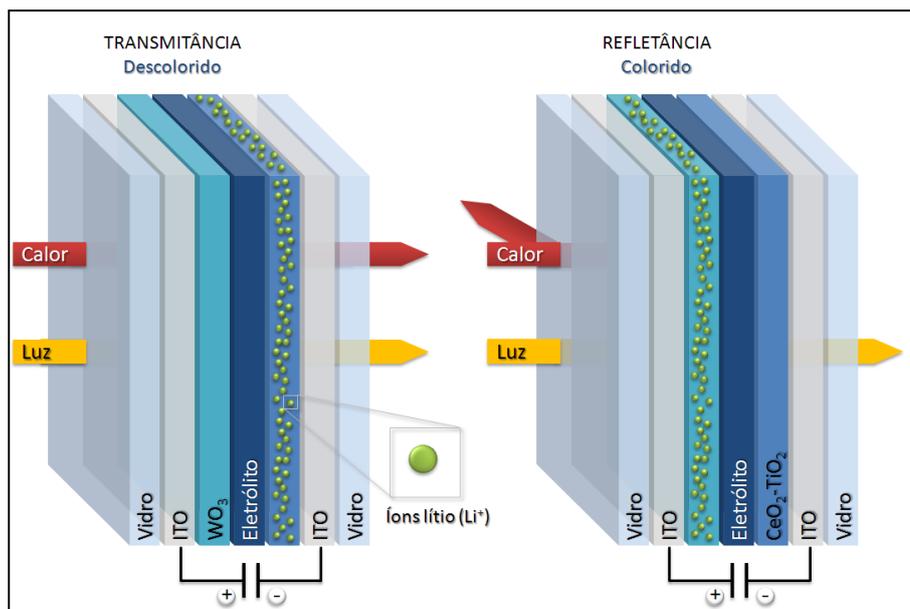
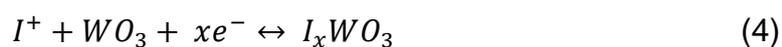


Figura 4: Estrutura e funcionalidade do dispositivo eletrocromático.
 Fonte: GRANQVIST, 1998 (Adaptado).

Podemos ver, que na primeira estrutura, o dispositivo está descolorido, fazendo com que ocorra a total transmitância de calor e de luz pelas camadas do dispositivo. Já na segunda estrutura, após uma aplicação de potencial 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 equação 4 seguinte:



Onde: I^+ = íon (Li^+)

e^- = elétron

Sendo assim, quando ocorre a redução e formação de cor, o material é chamado de catódico. Já quando o dispositivo fica colorido, ocorre 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).

2.3 Dispositivos Eletrocromicos Flexíveis

Os dispositivos eletrocromicos flexíveis são parte da eletrônica flexível, da qual se caracteriza por uma tecnologia usada na fabricação de circuitos eletrônicos através da montagem de dispositivos eletrônicos em revestimentos polímeros flexíveis, como por exemplo, a poliimida que é utilizado comercialmente. Existem também, os circuitos flexíveis, que podem ser circuitos de prata serigrafados sobre poliéster. Por serem flexíveis, a montagem dos componentes podem ser feitos semelhantemente das usadas em componentes rígidos, porém com maior trabalhabilidade no momento da montagem.

Essa tecnologia é utilizada geralmente para fins em que a flexibilidade, economia de espaço e restrições de produção limitam a aplicação do produto dependendo de sua finalidade de trabalho.

Um exemplo de dispositivos eletrocromicos flexíveis são os Dispositivos Flexíveis de Monitoramento de pH e de Deflexão Mecânica. Travain (2007), trabalhou com este tipo de dispositivo à base de polianilina. Os dispositivos foram investigados buscando-se mostrar o potencial de aplicação dos mesmos como dispositivos de monitoramento de pH e de deflexão. Travain (2007), também nos diz que atualmente, diodos, transistores, sensores de gases, sensores químicos e biológicos, dosímetros, aplicações em eletrônica biomolecular, músculos artificiais, diodos emissores de luz, displays luminosos, células fotovoltaicas são outros exemplos de aplicações dos polímeros eletrônicos utilizados comercialmente. Sendo assim, estes dispositivos possuem facilidade de preparação, inovação dos sistemas preparados e bom desempenho elétrico dos sensores, se tornando de grande interesse indústria de dispositivos eletrônicos descartáveis, sobretudo pelas simplicidades de processamento e de manufatura.

Outra aplicação poderia ser na área de inovação tecnológica dos processos de fabricação para telas flexíveis de celulares. Isso é afirmado pelo Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO- setembro/2014), quando traz uma das inovações incorporadas ao Apple Watch, no lançamento de uma tela flexível da empresa. No entanto, o dispositivo não é totalmente dobrável. Isto se deve pelo fato de a tela ser laminada com um painel rígido, fixando-a no lugar

para evitar o dano que viria com a flexão repetida, assim como outros dispositivos com telas flexíveis, como os da LG e Samsung, a tela foi laminada com um painel rígido. Na figura 5, podemos observar um dos modelos:



Figura 5: Protótipo de tela flexível proposta pela Samsung em 2013.

Fonte: INEO.

Disponível em: http://www.technologyreview.com.br/read_article.aspx?id=46057

A Apple, possui também o Apple Watch, do qual caracteriza-se por ter uma tela flexível. Ele permite ligeira curvatura nas bordas, e também pode ser mais fino do que o convencional para relógios de pulso. Como podemos observar na figura 6:



Figura 6: iWatch produzido pela Apple.

Fonte: Businessinsider.

Disponível em: <http://www.businessinsider.com/apple-iwatch-trademark-2014-4>

Atualmente, o OLED (*organic light-emitting diode*), é a tecnologia mais avançada para a fabricação de qualquer tipo de tela, seja para TVs, computadores, telefones celulares, e é caracterizado por ser um diodo orgânico que emite luz. Assim, a tela do Apple Watch é quase de OLED.

A vantagem desta tecnologia em relação à um visor LCD convencional são os cristais líquidos dentro dos pixels, que precisam ser perfeitamente posicionados entre duas placas de vidro e não permitem serem dobradas sem desalinhar os pixels. Logo, para o OLED funcionar é preciso mecanismos dentre estas placas de vidro que permitam a flexibilidade e não comprometam o desempenho do dispositivo (INEO, 2014).

Outro desafio relatado pela INEO (2014), é o desafio de se produzir baterias flexíveis. Atualmente, as baterias de polímero de lítio usadas nos smartphones são pouco flexíveis, e não resistem ao serem dobradas. Uma opção é fazer uma bateria segmentada, como uma pulseira de relógio segmentada, diz Kevin Chen, gerente geral de soluções de armazenamento de energia da Applied Materials. Sua empresa está desenvolvendo baterias de estado sólido, que poderiam ser facilmente cortadas em pequenos pedaços, para uso em dispositivos flexíveis, e também têm o potencial de armazenar muito mais energia do que as baterias de íons de lítio convencionais. A Apple descreve um projeto da bateria semelhante a esse em outro pedido de patente recente.

Os dispositivos eletrocromáticos flexíveis, tornaram-se gradualmente importantes e com grande demanda, uma vez que tais dispositivos poderiam conseguir um "retrofit", ou seja um retorno, nas instalações de estruturas existentes, além de reduzir os custos de produção em relação à instalação. No entanto, o desenvolvimento e a aplicação prática dos dispositivos eletrocromáticos flexíveis estão seriamente restringida pelas técnicas de fabricação e materiais eletrocromáticos utilizados. Algumas técnicas tradicionais de fabricação de filmes eletrocromáticos flexíveis incluem pulverização catódica, deposição de vapor químico de plasma reforçada, eletrodeposição e litografia, que geralmente exigem equipamentos caros, as condições experimentais rigorosas e processamento múltiplo. Partículas a granel ou nanométricas, convencionais para materiais eletrocromáticos, são susceptíveis a rachaduras e separação do

substrato após esforços repetitivos de flexão ou tensão, devido à fraca adesão entre materiais e o substrato flexível. Além disso, as nanopartículas tendem a agregar e formar grandes partículas secundárias por causa da atração de van der Waals, que reduz em grande parte, as áreas de contato dos materiais ativos e com isso o eletrólito impede a difusão de íons. Portanto, é um grande desafio para os cientistas, a sintetização de novos materiais eletrocromicos e o desenvolvimento de novas técnicas de fabricação para dispositivos eletrocromicos flexíveis com melhor desempenho (LIANG et al., 2013).

Logo, percebe-se um avanço significativo no progresso e necessidade de pesquisas e produção de dispositivos flexíveis, tornando seu uso cada vez mais interessante para a melhoria da tecnologia.

2.4 Eletrólitos Sólidos Poliméricos

Conforme Puguang et al. (2015), a maioria dos eletrólitos são compostos de solventes e sais que ionizam para fornecer íons no sistema. Eles são geralmente classificados em eletrólitos líquidos, eletrólitos sólidos inorgânicos e eletrólitos poliméricos. Com base em estudos anteriores, eletrólitos poliméricos têm sido preferidos e foram adaptados para sistemas eletroquímicos avançados especialmente para baterias de íon-lítio e aplicações eletrocromicos.

Um fato a ser considerado, é a escolha ideal do eletrólito, para que o mesmo possua desempenho correto no dispositivo eletrocromico. O poli(óxido de etileno) (PEO) foi a primeira matriz polimérica utilizada em eletrólitos. Inicialmente, há estudos sobre a obtenção de eletrólitos líquidos, dos quais os mais estudados na atualidade são aqueles da classe dos sais dos cátions tetralquilamônio, alquilpiridínio, 1,3-dialquilimidazólio combinados a ânions pouco coordenantes, como o tetrafluoroborato $[BF_4]$; o hexafluorofosfato $[PF_6]$; o tetracloroaluminato $[AlCl_4]$ dentre outros. (BOTTON, 2007)

Agrawal e Pandey (2008), afirmam que os eletrólitos poliméricos são materiais promissores para aplicações de dispositivo eletroquímico, como por exemplo: alta densidade de energia baterias recarregáveis, células combustíveis, supercapacitores, monitores eletrocromico e etc. A área de eletrólitos poliméricos passou por vários estágios de desenvolvimento, ou seja, a partir da secagem de sistemas de eletrólito sólido polimérico (ESP) para

plastificado, géis ou borracha para eletrólitos poliméricos nano compósitos ou micro compósitos.

Os eletrólitos sólidos poliméricos, incorporando solventes orgânicos, apresentam em temperatura ambiente, condutividade elevada de em torno $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, enquanto, o ESP à seco (sem incorporação de solventes orgânicos) sofrem uma condutividade iônica inferior a $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Várias abordagens foram adaptadas para aumentar a condutividade em temperatura ambiente na vizinhança dos $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, para assim melhorar a estabilidade mecânica e atividade interfacial de ESP (AGRAWAL; PANDEY, 2008).

Sendo assim, após a descoberta do primeiro material polimérico condutor de íons em 1973, o principal objetivo têm sido o de sintetizar eletrólitos poliméricos em temperatura ambiente com condutividade iônica próxima ao de eletrólitos líquidos.

Esse grupo chamado de eletrólitos sólidos, devido aos seus altos valores de condutividade, consistem em um conjunto de íons, ânions ou cátions, que podem se mover livremente na matriz. Tais materiais foram os primeiros eletrólitos sólidos estudados e têm frequentemente estruturas cristalinas muito específicas, nas quais existem camadas ou túneis abertos, ao longo dos quais os íons podem se mover. Os valores de condutividade desses materiais são análogos aos observados para os eletrólitos líquidos, sendo um exemplo a condutividade proporcionada pelo íon Na^+ em β -alumina que apresenta o valor de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à temperatura ambiente (PASTORE, 2001).

Há um grande interesse por parte dos pesquisadores no estudo das propriedades desses eletrólitos, na busca de novas áreas de aplicações em dispositivos eletroquímicos de estado sólido e no desenvolvimento de novos exemplos desse tipo de material, com maior facilidade de processamento. Este tipo de eletrólito sólido apresenta condução iônica rápida, pois possui alta concentração de carregadores, alta concentração de vacâncias ou sítios intersticiais e tem uma baixa energia de ativação para movimentação de seus íons. Para que possua uma maior condutividade o eletrólito deve ter compatibilidade química com os componentes da célula, além de possuir um baixo custo e facilidade de produção (GUSSO, 2008).

Os eletrólitos poliméricos para uso em dispositivos electrocrômicos possui características necessárias para que o mesmo possua um bom funcionamento

do dispositivo eletrocromico (DE), como por exemplo: Alta condutividade iônica ser na faixa de 10^{-3} a 10^{-7} S.cm⁻¹ (dependendo da aplicação); Capacidade de dor elétrons para permitir a interação com os cátions e prótons; Estabilidade térmica: devem possuir longa durabilidade cíclica com mudanças de temperatura estabelecidas durante o processo; Estabilidade química e eletroquímica na faixa de potencial, além de boa estabilidade química, para não haver reações químicas indesejadas; Transparência óptica para dar ao eletrólito alta transmitância, maximizando a transparência do DE; Baixo custo para ser viável a comercialização em grande escala, sem riscos para o meio ambiente.

Logo, estes eletrólitos podem desempenhar funções essenciais, e trabalhar como um separador mecânico entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo promovendo uma boa aderência e condução iônica necessária.

2.5 Condução Iônica

Rao e Gopalakrishnan (1989), relatam que a condução iônica rápida é uma descoberta não tão recente. No ano de 1914, Tubandt e Lorenz em certos compostos de prata a presença de condução iônica. Onde analisaram que a condutividade do AgI pouco antes da fusão era cerca de 20% maior do que a condutividade do sólido fundido. A condução iônica rápida foi observada também em dois outros compostos de iodo, o RbAg₄I₅ e o AgI.

A condutividade iônica, derivada de migração de íons, não ocorre em grande extensão na maioria dos sólidos iônicos e covalentes, tal como os óxidos e haletos. Os valores típicos para condutividade iônica em metais está na ordem de 10^3 - 10^7 (margem de valores devido à aplicação de temperatura), já em semicondutores na ordem de 10^{-7} - 10^5 e para os isolantes na ordem de $< 10^{-10}$ (PASTORE, 2001).

Quando a movimentação dos íons não resulta da movimentação da cadeia polimérica, significa que estes íons saltam de um sítio de solvatação (cadeia) para outro, resultando em uma reta, há um comportamento da condutividade em função da temperatura do modelo Arrhenius. A representação do modelo de Arrhenius, pode ser expresso pela equação 5:

$$\sigma = A \left(\frac{-E_a}{R.T} \right) \quad (5)$$

Onde E_a é a energia de ativação, A é um fator pré-exponencial e R é a constante de gases ideais (8,31441 J/mol.K). Quando se tem a condutividade para diferentes temperaturas é possível calcular a energia de ativação do sistema em estudo.

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*). 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 6.

$$\sigma = \frac{A}{T^2 \exp\left(\frac{-\Delta E}{(T-T_0)}\right)} \quad (6)$$

Onde A é o fator pré-exponencial, referente ao número de transporte iônico a uma dada temperatura T ; ΔE é a 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 A e ΔE a partir dos coeficientes linear e angular da reta obtida.

Segundo Pastore (2001), para que um sólido apresente condução iônica rápida, deve satisfazer os seguintes critérios:

- ❖ Ter uma alta concentração de carregadores ou potenciais carregadores;
- ❖ Ter uma alta concentração de vacâncias ou sítios intersticiais;
- ❖ Ter uma baixa energia de ativação para facilitar a movimentação de íons.

Sendo assim, é essencial a presença de um conjunto de sítios energeticamente equivalentes, parcialmente ocupados pelos íons móveis e satisfazendo a condição $c(1-c) \neq 0$, onde c = fração de sítios ocupados (PASTORE, 2001).

Logo, o processo de condução iônica em polímeros pode ser ilustrado considerando um íon preso em um potencial simétrico. Devido a energia térmica, os íons têm uma probabilidade de saltar para um poço adjacente. Com a aplicação de um campo elétrico, esta probabilidade aumenta na direção do campo e diminui na direção oposta ao campo.

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 7:

$$\sigma = \sum n_i (q_i e) u_i \quad (7)$$

Silva et al. (2005), comentam que, o comportamento da condutividade iônica com o aumento da quantidade de sal dissolvido é influenciado por, pelo menos, três fatores:

❖ I – O aumento da concentração de sal na amostra que, em geral, contribui para um aumento da condutividade, devido ao aumento do número de portadores de cargas;

❖ II – A formação de interações do tipo íon-dipolo permanente entre o íon metálico do sal e os heteroátomos da cadeia polimérica (Figura 7-a), provoca um enrijecimento da cadeia e conseqüente aumento do valor da transição vítrea (T_g) do sistema. Isto leva a uma diminuição da condutividade pela perda da mobilidade. Neste contexto considera-se que a mobilidade iônica é dependente da mobilidade da cadeia polimérica, ou seja, o deslocamento do íon é assistido pelo polímero.

❖ III – Um aumento excessivo na concentração do sal provoca, um grande aumento na concentração de íons que podem interagir entre si formando pares iônicos ou agregados (Figura 7-b). Assim, uma menor quantidade de espécies efetivamente portadoras de carga ficaria disponível para promover a condução, diminuindo a condutividade.

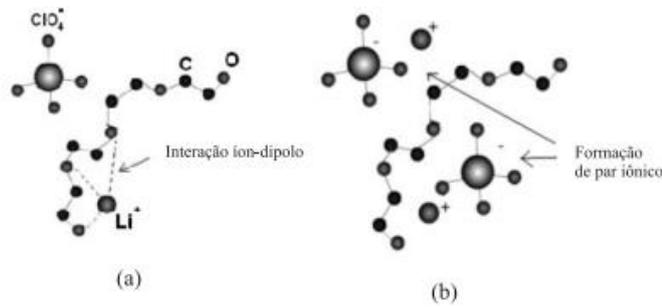


Figura 7: Representação da interação entre uma cadeia polimérica tipo POE e o cátion (a) e formação de par iônico (b) em sistemas eletrólitos poliméricos.

Fonte: SILVA et al., (2005).

No mecanismo de transporte iônico dentro de uma matriz polimérica há uma diferença quando comparamos um eletrólito líquido à um eletrólito polimérico: no eletrólito polimérico a matriz é o solvente e sua diferença em relação a um solvente líquido é a imobilidade, logo caracteriza-se por um condutor iônico sólido. A Figura 8, mostra diferentes esquemas envolvendo o transporte de cargas iônicas:

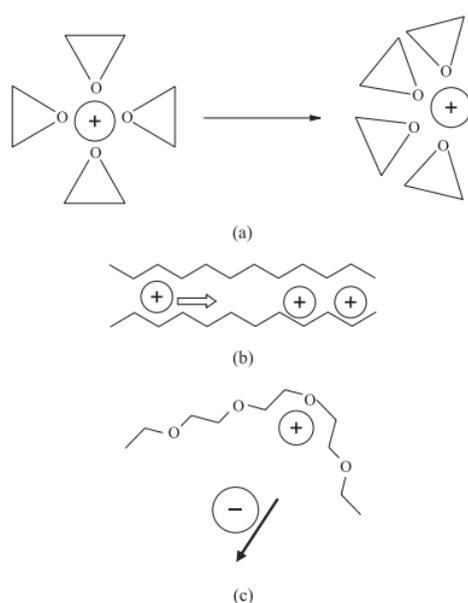


Figura 8: Modelos esquemáticos para mecanismos de condução iônica em líquidos (a), sólidos cristalinos ou vítreos (b) e polímeros (c).

Fonte: SILVA et al. (2005)

Em um eletrólito líquido, é necessário o deslocamento deste para que haja o processo de difusão dos íons solvatados. Os íons permanecem em um poço potencial até receberem energia suficiente, através de ativação térmica, para romperem suas barreiras de energia e efetivamente se deslocarem. Assim, a

condução nesses sólidos corresponde apenas ao movimento dos íons, uma vez que a matriz é estática.

Os polímeros representam uma situação intermediária entre os sólidos cristalinos ou vítreos e os líquidos. Onde os sítios de solvatação estão covalentemente ligados na cadeia polimérica por ligações flexíveis. Sabemos que acima da T_g , os movimentos dos segmentos de cadeias poliméricas são comparáveis aos de um líquido. Dessa forma, o mecanismo de condutividade tem origem em um processo de solvatação-dessolvatação ao longo das cadeias poliméricas. Quando o íon efetivamente se complexa ao sítio de solvatação, há uma separação entre as cargas iônicas onde cátion e ânion se movem em direções opostas (SILVA, 2005).

2.6 Plastificantes

Os plastificantes são aditivos que possuem grande versatilidade e grande demanda no mercado mundial, logo vem sendo largamente pesquisado. Quando adicionados à solução de polímeros, eles aumentam o volume livre da molécula através da modificação da organização molecular da rede polimérica. Segundo o Conselho da IUPAC (2014), define-se como sendo um plastificante: uma substância ou material incorporado num material (geralmente polímeros) para aumentar a sua flexibilidade, capacidade de trabalho, ou distensibilidade.

Possuem a função de reduzir as interações entre os segmentos de cadeias do polímero, diminuindo a T_g , a viscosidade de fusão e o módulo de elasticidade. Logo, os plastificantes são geralmente selecionado por serem materiais não voláteis e por possuírem boa compatibilidade com o polímero desejado. Para isso, é necessário encontrar os valores dos parâmetros de solubilidade para plastificantes comuns, que podem ser utilizados para prever a compatibilidade do polímero.

O plastificante é habitualmente definido em termos de propriedades desejadas de um determinado sistema. Assim, para revestimentos ou filmes, que pode ser definido como um composto que dá flexibilidade, resistência ao choque, etc. Para uma material elastômero um plastificante altera as propriedades de redução da rigidez, permitindo mais facilmente os processos de moagem e mistura, ou pelo menos, permite que este se faça a temperaturas mais baixas.

Para muitos plásticos moldados, é um composto que confere um grau desejável de flexibilidade sobre uma ampla gama de temperaturas de utilização e reduz o ponto de quebra (temperatura à qual o material se torna quebradiço). Logo, ele se tornará responsável por separar os íons (cargas) que estão complexadas no polímeros, realizando uma dissociação do sal, causando a diminuição de formação de pares iônicos que podem prejudicar a condutividade (IMMERGUT et al., 1965).

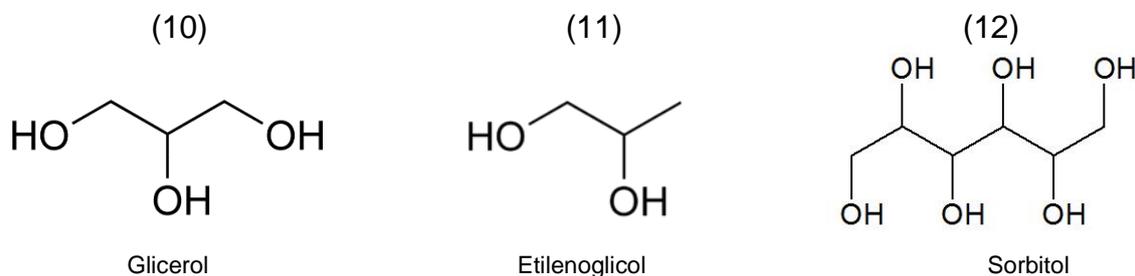
Sendo assim, para uma material polimérico, o uso de um plastificante altera as propriedades na redução da rigidez e permite um processamento mais fácil, isto é, moagem, mistura, ou pelo menos, permite que este sejam feitos à temperaturas mais baixas.

Para muitos materiais poliméricos é um composto que confere um grau desejável de flexibilidade ao longo de um largo intervalo de temperaturas de utilização e reduz o ponto de quebra (temperatura à qual o material se torna quebradiço).

Vieira (2010), nos traz baseado na ciência dos polímeros, as classificações dos plastificantes, que podem ser como interno ou externo. Plastificantes externos são substâncias com volatilidade baixa, que são adicionadas aos polímeros. Neste caso, as moléculas do plastificante interagem com as cadeias de polímero, mas não são quimicamente ligados a eles por laços e por conseguinte, pode ser perdido por evaporação, extração ou migração. Por outro lado, plastificantes internos são partes inerentes das moléculas do polímero e podem tornar-se parte do produto. O benefício do uso de plastificantes externos, em comparação com os internos, é a oportunidade de selecionar a substância dependendo das propriedades do produto desejado.

Plastificantes também podem ser classificados como primária e secundária. Se um polímero é solúvel em um plastificante a uma alta concentração de polímero, diz ser um plastificante primário. Este tipo de plastificantes são utilizados como o único agente plastificante ou como o elemento principal do plastificante, que devem gelificar o polímero rapidamente na temperatura normal de processamento. Já os plastificantes secundários, por outro lado, têm menor capacidade de gelificação e compatibilidade limitada com o polímero. Eles são tipicamente misturados com plastificantes primários, para melhorar as propriedades do produto ou reduzir o custo. Dentre as substâncias

plastificantes, pode-se citar o glicerol, o carbonato de etileno (EC) e o carbonato de propileno (PC), etilenoglicol e sorbitol (VIEIRA et al, 2007). Podemos a seguir, observar as estruturas químicas dos principais plastificantes utilizados:



Vieira et al (2010), nos traz que o glicerol é caracterizado por ser um plastificante primário, e vem sendo utilizado devido às três hidroxilas presentes na molécula, fato que proporciona uma boa afinidade com os eletrólitos sólidos poliméricos (ESP), devido às ligações de hidrogênio formadas com os grupos funcionais presentes nos polímeros.

Os plastificantes são característicos por influenciarem principalmente em dois fatores: nas propriedades mecânicas do ESP causando queda no módulo de elasticidade até a fratura e no fator amorfo do mesmo. Em geral, todos os plastificantes possuem estas propriedades, entretanto o glicerol é o que melhor realiza estas propriedades e que possui uma maior constante dielétrica do plastificante (GUÉGEN et al, 1998).

2.7 Agente Reticulante

Os processos de reação de entrecruzamento, é um tipo de modificação química que visa unir suas cadeias poliméricas, ou ainda, ligar suas cadeias às de outros polímeros gerando redes poliméricas híbridas.

A alta solubilidade em água é uma das grandes desvantagens dos polímeros naturais. Isto se deve pelo fato de aumentar a velocidade de degradação do material e assim limitar o uso do mesmo. Sendo assim, uma das alternativas mais viáveis para contornar este problema é tornar o polímero insolúvel em meio aquoso. Isto pode ser obtido então, através de um processo de reticulação, do qual irá alterar as propriedades físicas e térmicas do material (BANEGAS, 2008).

Na figura 9, está a representação de uma ligação cruzada (*cross-link*) que une diversas cadeias poliméricas, com diferença de pouca ou grande quantidade de adição de *cross-link*, fator do qual irá influenciar na quantidade de ligações de uma cadeia para outra:

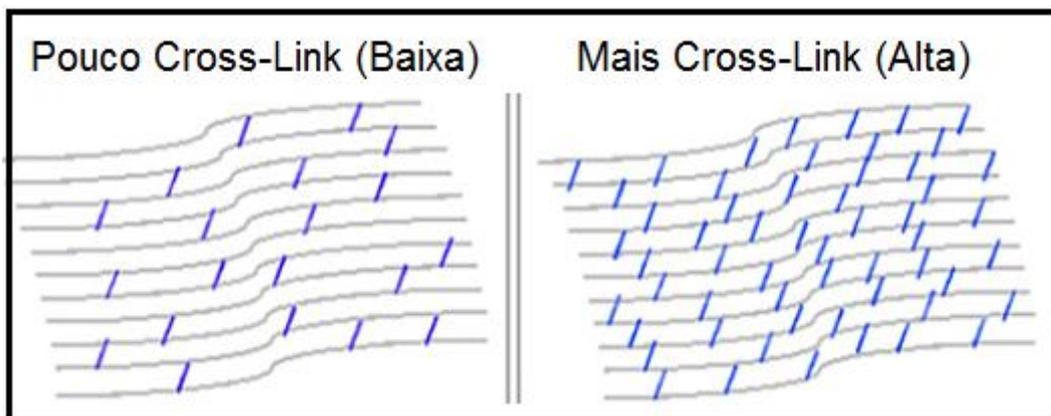


Figura 9: Representação de uma ligação cruzada (*cross-link*).
Fonte: *Wavetek*, 2013. (Adaptada)

Segundo Gonsalves et al. (2011), ao se empregarem aldeídos monofuncionais (formaldeído) ou bifuncionais (glioal e glutaraldeído) como agentes de entrecruzamento, a reticulação ocorre via adição nucleofílica. Nesta pesquisa, utilizamos o formaldeído, muito utilizado atualmente. É caracterizado por ser o aldeído mais simples, de fórmula molecular H_2CO e nome oficial IUPAC metanal.

Sendo assim, 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 e Sintéticos

A constante evolução da humanidade está ligada diretamente à capacidade e necessidade do homem em criar alternativas para garantir sua sobrevivência e melhorar as condições de vida. Com isso, observamos constantes avanços científicos e tecnológicos em diversas áreas. Grande parte das mudanças ocorridas até os dias de hoje se deve à disponibilidade de materiais adequados para transformar as ideias, e mesmo sonhos, em realidade.

O termo polímero foi criado pelo químico alemão J. Berzelius em 1832. Ele tentou criar um termo para diferenciar moléculas orgânicas que possuíam os

mesmos elementos químicos entretanto não as mesmas propriedades químicas. Primeiramente ele denominou como isoméricas estas moléculas e posteriormente Berzelius esclareceu que as moléculas de buteno, possuindo átomos de carbono e 8 átomos de hidrogênio, seriam o estado polimérico das moléculas de etileno, que em sua opinião possuíam 1 átomo de carbono e 2 átomos de hidrogênio. Assim, o termo *polímero* foi utilizado para representar as moléculas de buteno como sendo constituídas de muitas (poli) unidades(meros) de etileno.

As estruturas moleculares dos polímeros, são divididas em primárias (Iônica e Covalente) e secundárias (Forças de Van der Waal, Interação Dipolo-Dipolo, Interação dipolo-dipolo induzido, Forças de dispersão e Reações de hidrogênio).

Geralmente, a condutividade iônica é associada a líquidos, mas pode ocorrer também no estado sólido como géis, cerâmicas ou polímeros. Os primeiros materiais utilizados para substituição dos eletrólitos líquidos foram os géis poliméricos, ou seja, materiais poliméricos com grande quantidade de plastificante adicionada à sua composição. Por muito tempo, a aplicação dos polímeros era limitada a ser somente isolante elétrico, ou colaborador para evitar a condução da eletricidade (MACHADO et al.,2012).

Mota (2010), traz em seu trabalho que o primeiro eletrólito polimérico a ser apresentado demonstrou que os cátions Na^+ e K^+ podem ser complexados pelos heteroátomos presentes no eletrólito, bem como outros tipos de polímeros que doam elétrons livres originando um complexo de sal, e assim formando o eletrólito sólido polimérico.

Conforme, Wan et al. (2001), os polímeros sintéticos estão hoje presentes na nossa vida diária porque nos permitem resolver um grande número de problemas, quer na indústria, na agricultura e nos serviços, já que até o dinheiro passou a ser feito de polímeros. Estes materiais são fabricados por uma grande e vigorosa indústria petroquímica, que representa cerca de metade da indústria química em todo o mundo. São polímeros fabricados pelo homem, a partir de moléculas simples, como por exemplo: borracha, nylon, PET, isopor, teflon.

Entretanto, surge a procura por matéria-prima renovável, que podem ser biodegradáveis ou reutilizáveis. Por serem facilmente encontrados devido ao

clima não influenciar em sua obtenção e por sua biocompatibilidade/biodegradabilidade.

Quanto às propriedades mecânicas, os polímeros sintéticos possuem uma vasta faixa de propriedades e distinguem-se em três classificações: plásticos, fibras e elastômeros e podem ser identificados através da análise de gráficos de tensão *versus* deformação. Já com relação à classificação dos polímeros quanto à ocorrência, temos que os polímeros naturais, ou seja, encontrados na natureza, possuem uma estrutura mais complexa que os polímeros sintéticos, pois estes, são obtidos industrialmente, a partir de moléculas com baixo peso molecular (LUCAS, 2001).

Portanto, ultimamente os polímeros naturais ganham importância, devido à diversos estudos para a obtenção de eletrólitos sólidos envolvendo macromoléculas. Entretanto, às vezes, se torna necessário para obtenção de determinado produto, que se faça uso de ambos estados poliméricos (natural e sintético) e assim alcançar o desejado. Para isso, estudam-se as propriedades físicas e química dos polímeros naturais e sintéticos, bem como suas características funcionais.

2.9 Álcool Polivinílico - (PVA)

Segundo Aranha (2001), nos últimos anos o estudo de polímeros anfifílicos (molécula cuja estrutura possui uma parte hidrofílica (solúvel em água) e outra parte lipofílica (solúvel em lipídios e não em água)) e solúveis em água têm sido de muito interesse. Pesquisas nesta área têm sido direcionadas para a síntese e avaliação de propriedades em solução de polímero hidrofobicamente modificados, os quais são caracterizados pela presença de sítios hidrófobos, pela alta atividade superficial e pelo acentuado aumento da viscosidade de soluções aquosas. Estes polímeros são de interesse em diversas aplicações comerciais importantes, tais como, floculação, aumento da recuperação de petróleo (ou recuperação melhorada de petróleo), fluidos hidráulicos, redutor de fricção e tintas látex.

O poli (álcool vinílico - PVA) foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, pela hidrólise do poli (acetato de vinila), que é a forma de obtenção comercial utilizada até hoje. Em 1961, Staudinger estudou a

transformação reversível entre o poli (álcool vinílico) e o poli (acetato de vinila) por meio das reações de esterificação e saponificação (MARTEN, 1985).

Polímeros contendo grupos hidrófobos, solúveis em água, podem ser obtidos por meio de modificação química, por copolimerização ou por ambos os métodos. O Álcool Polivinílico- (PVA) $(C_2H_4O)_n$, altamente hidrofílica que dissolve facilmente em solução aquosa (ARANHA, 2001).

O PVA representa a resina de maior produção mundial, sendo aplicado em um grande número de atividades industriais, como por exemplo, membranas, filmes, mantas, fibras, entre outros. Foi sintetizado pela primeira vez no ano de 1924, por Herrman e Haehnel, que realizou a hidrólise do Álcool Polivinílico (Figura 10), que é a forma de obtenção comercial utilizada até hoje (GUERRINI, 2006).

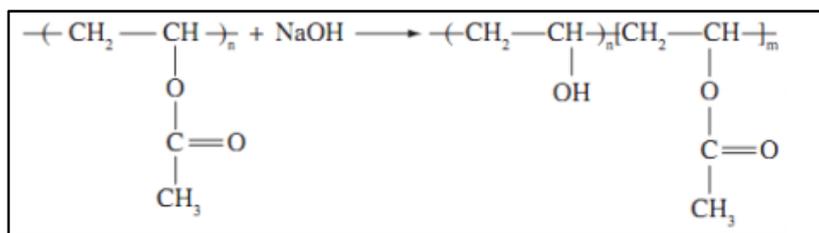


Figura 10: Reação de Hidrólise alcalina de Poli (Acetato de Vinila) produzindo a Hidrólise Parcial do Poli (Álcool Vinílico).

Fonte: GUERRINI et al., 2006. (adaptado)

Devido a fatores como sua biodegradabilidade e biocompatibilidade, o PVA está sendo amplamente utilizado na fabricação de lentes de contato, hidrogéis, componentes artificiais do organismo bem como em sistemas de liberação de fármacos (SILVA, 2012). Podemos observar na figura 11, a estrutura molecular do PVA:

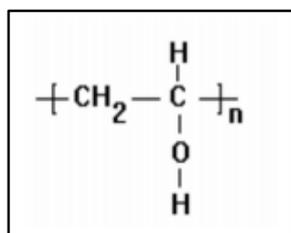


Figura 11: Unidade polimérica do Álcool Polivinílico – (PVA).

Fonte: SILVA, 2012. (adaptado)

Entretanto, há uma limitação nas propriedades mecânicas eficientes do PVA, e para melhorar este aspecto, cargas ou outros aditivos são acrescentados neste polímero sintético. Logo, devido às vantagens dos materiais inorgânicos,

tais como, rigidez elevada, boa resistência ao calor e ao ataque de solventes, todas estas substâncias inorgânicas tem um efeito de reforço mecânico significativo para o PVA (STAMMEN, 2001).

2.10 Goma Xantana

Quando o número de monossacarídeos unidos através das ligações glicosídicas ultrapassa o valor de 10, temos caracterizado um polissacarídeo.

Os polissacarídeos surgiram rapidamente como uma nova e importante fonte industrial de material polimérico e começaram gradualmente a competir, sob o ponto de vista econômico, com gomas naturais de algas marinhas e plantas (LOPES et al, 1991; LOPES et al, 1995).

Segundo Nery et al. (2008), os biopolímeros microbianos são macromoléculas formadas por monossacarídeos e derivados ácidos, podendo ser sintetizados por bactérias, fungos e leveduras. Os biopolímeros encontram vasto campo de aplicação nos mais variados ramos industriais, sendo que as características reológicas são dependentes da composição química, que por sua vez depende da cepa, da fonte de carbono e condições utilizadas no processo fermentativo, como o teor de oxigênio dissolvido, temperatura e tempo de fermentação.

Ou ainda, os biopolímeros microbianos são polissacarídeos, também conhecidos como gomas ou exopolissacarídeos (EPSs), que tem a capacidade de formar géis e soluções viscosas em meio aquoso (MOREIRA et al., 2003).

Estes tem sido os mais estudados nos últimos anos, devido a vantagens de sua obtenção em relação às outras gomas, tais como: independente cultivo em diversas condições climáticas, rapidez na obtenção do produto acabado e necessidade de espaço relativamente pequeno. Além disso, as gomas de origem microbiana apresentam maior uniformidade em suas propriedades físico-químicas devido à especificidade do microrganismo utilizado e à possibilidade de um rígido controle dos parâmetros de fermentação, como pH, temperatura, taxa de aeração, velocidade de agitação, tempo de fermentação e composição do meio de cultura (FARIA, 2002).

Dentre esses polissacarídeos de origem microbiana, destaca-se a goma xantana, que é um poli – β – (1- 4) – D – glucopirranose, assemelhando-se a celulose. Possui ramificações alternadas nas posições C – 3, constituídas por

três açúcares que é sintetizada por bactérias fitopatogênicas do gênero *Xanthomonas* (NERY, 2008).

A goma xantana é um exemplo de polissacarídeo de origem microbiana, da qual tem sido muito estudada, onde o seu primeiro uso foi permitido pela “Food and Drug Administration” (FDA), desde julho de 1969 (FDA, 1969). A mesma é produzida pela linhagem de *Xanthomonas campestris* utilizando xarope de glicose como fonte de carbono, derivados de amônia como fonte de nitrogênio e fatores de crescimento sob condições aeróbias a 28° C e agitação constante. Após a fermentação, a goma é recuperada por precipitação com etanol, seca e moída (COTTRELL et al, 1980).

A xantana é amplamente utilizada na indústria de alimentos devido as propriedades de suspensão, estabilização, floculação e características pseudoplásticas de suas soluções aquosas. Pode também ser empregada na indústria farmacêutica, em pesticidas agrícolas, na fabricação de tintas e indústria têxtil devido sua alta viscosidade em pequenas concentrações, compatibilidade com sais minerais e boa estabilidade em uma ampla faixa de pH, temperatura e força iônica (PASQUEL, 1999).

O desenvolvimento da produção da goma xantana depende de alguns fatores dos quais influenciam na variação do rendimento e da qualidade do polímero, tais como: temperatura, condição do meio, concentração do oxigênio entre outros (CASAS et al, 2000; GARCIA-OCHOA et al, 2000).

A estrutura da xantana é formada por uma cadeia principal idêntica à da celulose, composta de unidades de D-glicose unidas por ligações $\beta(1 \rightarrow 4)$ e cadeias laterais com resíduos alternados de D-manose e ácido D-glicurônico na proporção de 2:1 . A manose terminal está ligada por ligações glicosídicas na posição 4 ao ácido β -D-glicurônico , e este liga-se na posição 2 da α -Dmanose. Em aproximadamente metade das unidades de D-manose terminal, um resíduo de ácido pirúvico está ligado nas posições 4 e 6. A unidade de D-manose não terminal carrega um grupo acetil na posição 6 (ORENTAS et al., 1963).

Na figura 12, mostra a estrutura química da goma xantana (NETO et al, 2011).

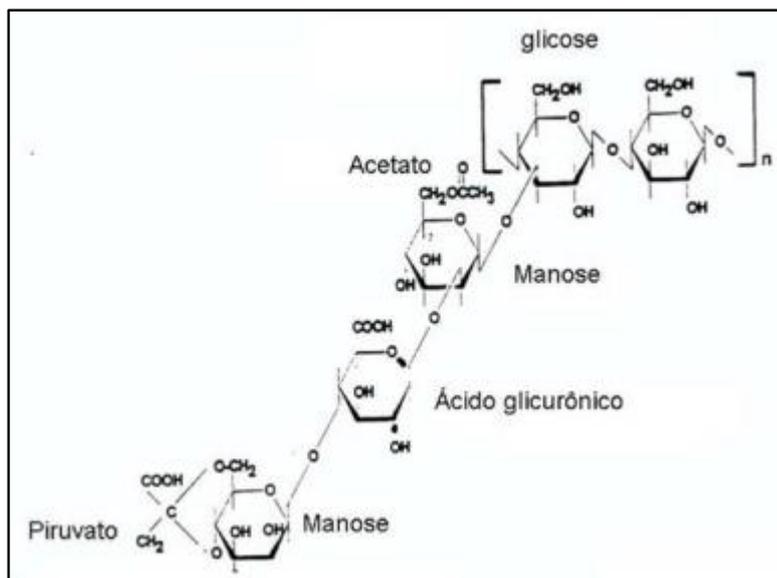


Figura 12: Estrutura química do polissacarídeo goma xantana.
Fonte: NETO et al., 2011.

O peso molecular da goma sintetizada é diretamente agravada pela utilização de diferentes substratos e faz com o que o mesmo se torne variável. Logo, este fator é o que diretamente influencia a qualidade da *Xanthomonas campestris*. Porém, se torna muito versátil e isto é um dos fatores que torna a produção da goma xantana de grande interesse industrial (SUTHERLAND, 2002).

A goma xantana é precipitada em solvente (isopropanol, etanol ou acetona), separada, seca, moída, peneirada e então embalada. O crescimento dos microrganismos e a produção de goma xantana são influenciados por fatores como o tipo de biofermentador usado, o modo de operação (batelada ou contínuo), a composição do meio, as condições da cultura (temperatura, pH, concentração de oxigênio dissolvido) (MENEZES et al. 2012 apud GARCÍA-OCHOA et al, 2000; CHI; ZHAO, 2003). As culturas de *Xanthomonas* podem ser cultivadas usando fermentação aeróbica submersa (MENEZES et al. 2012 apud GARCÍA OCHOA et al, 2000; CHI; ZHAO, 2003) ou por fermentação no estado sólido (MENEZES et al. 2012 apud CANUTO, 2006).

Soluções de xantana possuem alta viscosidade em baixas concentrações, estabilidade em uma ampla faixa de temperatura, pH e concentração de sais. Por estas razões, a goma xantana tem sido bastante empregada, principalmente nas indústrias alimentícia, farmacêutica e petrolífera (MORAINE, 1973).

Devido à alta viscosidade das soluções e a solubilidade em água, Cottrell (1978) nos traz que a xantana também encontra aplicação em uma grande variedade de processos industriais, sendo aplicada em grande escala na recuperação secundária e terciária do petróleo.

Provavelmente a goma xantana deve continuar sendo o biopolímero mais utilizado nos próximos anos, devido às suas características reológicas únicas, pois possui capacidade de alterar as propriedades da água como espessante, estabilizante de emulsões, suspensão, geleificação, entre outras. Soluções de xantana possuem alta viscosidade em baixas concentrações, estabilidade em uma ampla (MAUGERI, 2001).

2.11 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de EIE, é uma técnica que fornece uma discussão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, permitindo um estudo do comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorrem em diferentes velocidades (LASIA, 1995).

Andrade (2010), comenta que as medidas por EIE 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.

Sendo assim, a EIE mede a habilidade de um sistema de impedir o fluxo de corrente elétrica, se tornando uma técnica de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica, da qual é utilizada em diversos estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, tais como: processos que ocorrem em baterias de íons lítio, células fotovoltaicas, sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos e estudo de células a combustível (BUENO, 2003).

Esta técnica pode caracterizar o transporte e as perdas por difusão, avaliar as propriedades da resistência ôhmica, da resistência da transferência de carga e da capacitância da dupla camada elétrica, fornecendo resultados para a melhora do conjunto experimental. Em particular, a EIE é uma excelente

ferramenta para caracterizar filmes finos, sejam eles porosos ou lisos (CARVALHO, 2006).

Em geral, as técnicas de varredura de potencial perturbam o sistema fora do equilíbrio, a EIE ao contrário, é aplicada para sistemas em equilíbrio. A resposta da aplicação de um pequeno sinal ac (de corrente ou potencial), feita em uma ampla faixa de frequências, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos, que na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total. Em geral, sinais de pequena amplitude ($\Delta E = 5\text{mV}$) devem ser utilizados para facilitar a linearização das respostas obtidas e as expressões matemáticas de tais respostas em função de frequência permitem analisar os resultados experimentais para a obtenção dos parâmetros cinéticos desejados.

Os resultados de EIE são geralmente representados pelos diagramas de Nyquist. O diagrama de Nyquist apresenta a parte imaginária (Z'') em função da parte real (Z'). O ajuste dos dados experimentais com circuitos elétricos pré-definidos fornece as informações sobre o sistema como, por exemplo, as resistências presentes e a capacitância da dupla camada elétrica. Abaixo, na figura 13, está representado o diagrama de Nyquist:

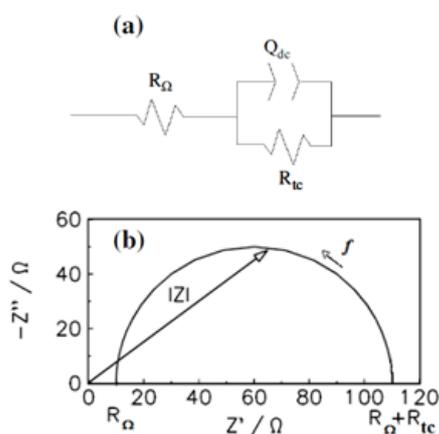


Figura 13: Exemplos de: a) Circuito Elétrico e b) Seu diagrama de Nyquist representativo.

Fonte: LASIA, 2008 aput CARVALHO, 2008.

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: $Z=Z' + Z''$.

O valor da condutividade dos eletrólitos, σ (S/cm ou $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), pode ser calculada utilizando a equação 13, onde o valor de R é a parte real da impedância (Z'), 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).

$$\sigma = \frac{L}{(R.A)} \quad (13)$$

Logo, as medidas de condutividade em função da temperatura vão determinar qual o modelo de condutividade, podendo ser Arrhenius ou VTF. O modelo de Arrhenius pode ser caracterizado por uma linha reta do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura. Já o VTF, possui comportamento exponencial do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura.

2.12 Difratometria de Raios-X

Em 1894, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, começou a estudar os raios catódicos e no ano seguinte, em 1895, observou experimentalmente a radiação de chamou de "raios X". No ano seguinte, J. J. Thompson demonstrou que os raios catódicos eram compostos por pequenas partículas carregadas negativamente (elétrons).

No ano de 1914, Max von Laue cria a Teoria de Von Laue, que se caracteriza quando um monocristal é posto no caminho do feixe de raios-X, os átomos atuam como uma fonte secundária de raios-X, sendo assim, emitem a radiação recebida com a mesma intensidade e comprimento de onda, mas em novas direções formando o padrão de difração.

Assim, para um feixe de raios X incidente de comprimento de onda λ , fazendo um ângulo Θ , com uma família de planos (hkl), sendo a diferença de caminho entre as ondas espalhadas em D e B é igual a equação 14, representado pela Figura 14:

$$AB + BC = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (14)$$

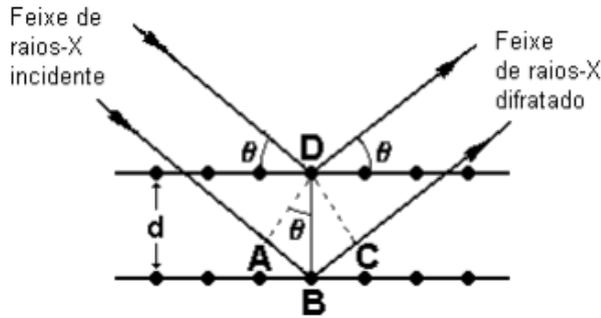


Figura 14: Condições geométricas para a Lei de Bragg.

Fonte: AMORIM, 2010.

Entretanto, para que os raios esteja completamente em fase, é necessário que a diferença de caminho entre os raios incidentes e refratados seja um número inteiro de comprimento de onda ($n\lambda$). Assim, observa-se uma reflexão intensa quando o ângulo de incidência com a superfície cumpre a lei de Bragg, representado pela equação 15:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \Theta \quad (15)$$

Logo, para a técnica de difração, um feixe de raios-X monocromáticos 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 fase cristalina é diretamente influenciada pelo modo como as cadeias moleculares estão empacotadas, logo este alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensional deve ser perfeito. Esta por si, caracteriza a resistência do material e também influencia em diferentes características físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros. Por exemplo: quanto maior a cristalinidade, mais elevada a rigidez e resistência química, enquanto isso, ocorrem reduções no grau de impacto, ruptura e claridade óptica do material (CANEVALORO, 2002 apud SILVA, 2010).

Logo, a transparência do material e a condutividade podem ser afetadas diretamente pela presença de regiões cristalinas nos eletrólitos sólidos poliméricos, pois interferem na movimentações dos íons na cadeia. Sendo assim, para a análise da difração de raios-x, espera-se que o difratograma mostre regiões amorfas nos ESPs.

2.13 Espectroscopia na Região Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia de radiação na região do ultravioleta-visível é muito utilizada nos meios laboratoriais no que diz respeito às técnicas de análises (qualitativas ou quantitativas), por sua confiabilidade e precisão. A espectroscopia é um conjunto de recursos que nos permite identificar a estrutura das partículas que constituem uma substância. Sendo assim, para a obtenção de propriedades ópticas fortemente dependentes do tamanho, a técnica mais utilizada para a caracterização é a espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) (YU et al, 2003).

A absorção de radiação eletromagnética da região do ultravioleta (UV) é de (100-400 nm) e visível (VIS) de (400-800 nm) por parte das moléculas, átomos de transição eletrônica. Ocorrem então por interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente, onde um elétron é promovido de um estado eletrônico de baixa energia para outro de energia mais elevada. A quantidade de luz absorvida quando o feixe da radiação monocromática atravessa o meio ambiente depende da concentração do coeficiente de absorção molar da espécie absorvente e do percurso óptico da radiação (MARTINHO, 1994). Desta forma quanto maior a transmitância nessa região, maior será a transparência do filme.

2.14 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O AFM (*Scanning Force Microscope or Atomic Force Microscopy*), é um microscópio de força atômica que opera em diversos modos. Seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte (de 100 a 200 μm de comprimento) em cuja extremidade livre está montada a sonda, essas deflexões por si, são causadas por forças que agem entre a sonda e a amostra. Há diferentes modos de varredura ou de operação, da qual é caracterizada pela distância mantida entre a sonda, ou ponteira, e a amostra, no momento da varredura.

A detecção da superfície realiza-se visando à criação de sua imagem. Há um contínuo de modos possíveis de fazer imagens, devido às diferentes

interações em função da distância entre a ponteira e a amostra, assim como ao esquema de detecção utilizado. Sendo assim, a escolha depende do fim apropriado e do objetivo que buscamos com esta medida, nos fornecendo assim, informações morfológicas e estruturais (BIOMATERIAL, sem ano).

Os modos de fazer imagens podem ser classificados em dois tipos: modo contato e modo não-contato, dependendo das forças líquidas entre a ponteira e a amostra. Quando o aparelho é operado na região atrativa, o método chama-se não-contato. Nesta região, o cantilever de AFM se enverga na direção da amostra. A operação na região repulsiva chama-se contato e o cantilever se dobra, afastando-se da amostra (UNICAMP, sem ano).

Os efeitos de uma variedade de forças atuando entre ponta-amostra podem ser analisados, essas forças incluem as forças atrativas de van der Waals, forças magnéticas, e forças Coulombianas, de média para grandes distâncias, tipicamente $\geq 100 \text{ \AA}$ (ESAKI, 1990).

Sendo assim, quando a ponteira se aproxima da amostra, é atraída pela superfície pelas forças atrativas da região, como por exemplo as forças de van der Waals. Ela continua, até que se aproxima muito da amostra e com isso os átomos estão tão próximos que os orbitais eletrônicos começam a se repelir (UNICAMP, sem ano).

O AFM proporciona assim, a visualização das superfícies em nível atômico de diferentes materiais e em diversos meios.

2.15 Propriedades Mecânicas – Ensaio de Tração

Nesta pesquisa, será necessário obter-se determinadas propriedades mecânicas nos eletrólitos sólidos poliméricos para que posteriormente possam ser utilizados com êxito nos dispositivos eletrocrômicos flexíveis.

As propriedades mecânicas dos polímeros estão relacionadas com as respostas dos materiais às influências mecânicas externas realizadas pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis, irreversíveis ou resistirem à fratura.

Geralmente as propriedades mecânicas são descritas pela lei de Newton. Um fluido Newtoniano não consegue suportar deformações e a resposta

instantânea a uma tensão é o escoamento viscoso. Esta tensão (φ), é independente da deformação, mas proporcional à velocidade de deformação, observe a equação 16:

$$\varphi = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (16)$$

Onde η é o coeficiente de viscosidade, ε a deformação do material e t o tempo.

Já os materiais poliméricos apresentam um comportamento não newtoniano e de um líquido viscoso (Newtoniano). A predominância do caráter viscoso ou elástico depende da solicitação mecânica. A aplicação de uma tensão durante um intervalo de tempo longo provoca normalmente um escoamento viscoso, e portanto, deformação permanente no polímero.

Podem ser considerados dois mecanismos de deformação nos polímeros:

❖ Deformação elástica: processo reversível devido o deslocamento de átomos de níveis de energia mais baixos para os níveis mais altos. Caracterizado por uma alteração que pode ser assimilada ao comportamento de uma mola de aço quando submetida à tração, desta forma, a Lei de Hooke pode ser aplicada, isto é, a deformação é proporcional à força aplicada.

❖ Deformação plástica: processo irreversível que ocorre após a aplicação de uma força sobre um material. É dependente do tempo decorrido. Neste tipo de deformação ocorre o deslocamento permanente dos átomos das moléculas.

Outro conceito a ser considerado é o Módulo de Young (Y), também chamado de módulo de elasticidade sob tração, que é uma das propriedades mecânicas mais importantes nos polímeros.

O Módulo de Young uma medida da razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida no material. É medido na região elástica linear da curva “tensão VS. deformação” no ensaio de tração. Este é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido, através da seguinte fórmula:

$$Y = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (17)$$

Se aplicada tensão durante um intervalo longo de tempo, o polímero adquira comportamento viscoso e assim terá uma deformação permanente no

polímero. Já se for realizada uma deformação rápida, as moléculas do polímero não conseguem se ajustar à deformação aplicada fazendo com que seja adquirido um comportamento elástico.

Sabe-se que no caso de cerâmicas e dos metais, os módulos de elasticidade são constantes. Já os polímeros possuem uma propriedade diferente caracterizada pela variação do tipo de polímero, como os polímeros sintéticos: acrilonitrilo butadieno estireno - ABS (2100 à 2800 MPa), epóxi (2100 à 5500 MPa), poliésteres (1300 à 4500 MPa), nylon (2600 à 3200 MPa), policarbonato (2400 MPa) e poliestireno - PS (2300 à 3300 MPa) (ASHBY, 2007; JONES, 2007; DOWLING, 2012).

Podemos observar a seguir, na figura 15, o gráfico de tensão-deformação dos polímeros:

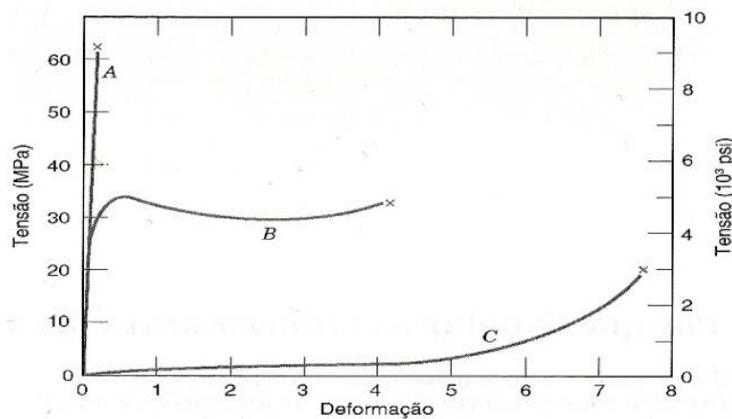


Figura 15: Curva tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e elastômeros (curva C).

Fonte: Callister (2002). (Adaptada)

Por fim, Kim (2001) nos traz que os polímeros que apresentam um alto grau de cristalinidade, ligações cruzadas ou cadeias rígidas exibem uma alta resistência mecânica e pequena deformação sob carga, em consequência disso um alto valor para o Módulo de Young, alta resistência e pequeno alongamento no ponto de ruptura.

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

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

3.2 Objetivos Específicos

- Preparar e caracterizar eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVA e goma xantana;
- Caracterização e estudo da variação de proporção/parâmetros utilizados que influenciam nas propriedades caracterizadas;
- Caracterização eletroquímica dos eletrólitos;
- Estudo do efeito da concentração do portador de carga (ácido acético);
- Caracterização estrutural (através da técnica de difração de raio-x);
- Caracterizar opticamente (através da técnica de Espectroscopia na região do UV-Vis);
- Caracterizar morfologicamente (através da técnica de AFM);
- Caracterização mecânica dos eletrólitos;
- Aplicação em possíveis dispositivos eletrocromicos flexíveis.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados e os valores correspondentes para preparação dos ESP à base de PVA e goma xantana estão listados na tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados para preparação dos eletrólitos e respectivos valores.

REAGENTES	MARCA	FÓRMULA QUÍMICA	MASSA MOLAR (G/MOL)	VALOR COMERCIAL (R\$)
Ácido Acético Glacial	Synth	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	391,00 (1L)
Glicerol	Synth	C ₃ H ₈ O ₃	92,09	492,00 (1L)
Glutaraldeído	Vetec	C ₅ H ₈ O ₂	100,12	409,00 (1L)
Goma Xantana	Sigma-Aldrich	C ₃₅ H ₄₉ O ₂₉	---	489,00 (100G)
Álcool Polivinílico (PVA)	Vetec	(C ₂ H ₄ O) _n	86,09	668,00 (500G)

4.2 Preparação dos Eletrólitos Sólidos Poliméricos

Baseado em trabalhos estudados como goma xantana (MACHADO, 2012 e MENEZES, 2012), gelatina (MOTA, 2010), mandioca (SABADINI,2007), PVA (SILVA, 2012) e também em trabalhos anteriormente realizados pelo nosso grupo de pesquisa (TAVARES, 2015) para a preparação dos eletrólitos, foram testados diferentes tipos de plastificantes (glicerol e etilenoglicol) e agentes reticulantes (formaldeído e o glutaraldeído), bem como quantidades diferentes destes reagentes. Realizou-se assim, algumas modificações devido a alteração dos polímeros escolhidos e suas características.

Primeiramente, colocou-se 15mL de água deionizada em dois béqueres mantendo sob agitação magnética e aquecimento de aproximadamente 90°C ambos. Após 10 minutos adicionou-se a um primeiro béquer 0,1 grama de goma xantana, aumentando a temperatura de aquecimento para 110°C, para promover

a solubilização do polímero na solução. Da mesma forma, no segundo béquer, adicionou-se 0,375g de PVA, mantendo temperatura de 90°C. Após aproximadamente 1 hora, ambos os polímeros já estavam dissolvidos e com isto, juntou-se as soluções e deixou-se as mesmas por mais 15 minutos de agitação em temperatura ambiente.

Em seguida, foram adicionadas diferentes quantidades de ácido acético glacial (CH_3COOH) do branco até 4,7 gramas, 1,7g do plastificante glicerol e 1g de formaldeído para promover as ligações cruzadas nos eletrólitos. O sistema ficou sob agitação e temperatura ambiente por 6 horas, para obtenção de eletrólitos homogêneos. Ressalta-se que foi realizado teste de aplicação com etilenoglicol e glutaraldeído, entretanto as características básicas dos ESP para aplicação em dispositivos eletrocromicos flexíveis não foram alcançadas.

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.

O solvente (água) foi extraído dos ESPs por meio da técnica *solvent casting*, que é caracterizado por ser um processo para formar amostras de polímeros termoplásticos, por imersão de um molde para obtenção de uma solução de polímero e remoção do solvente para deixar um filme de polímero aderente ao molde através da evaporação do solvente (KITHVA et al, 2009).

As amostras ficaram armazenadas no dessecador com sílica gel por aproximadamente 6 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 16, apresenta-se um fluxograma do procedimento de preparação dos ESP para maior facilidade no entendimento.

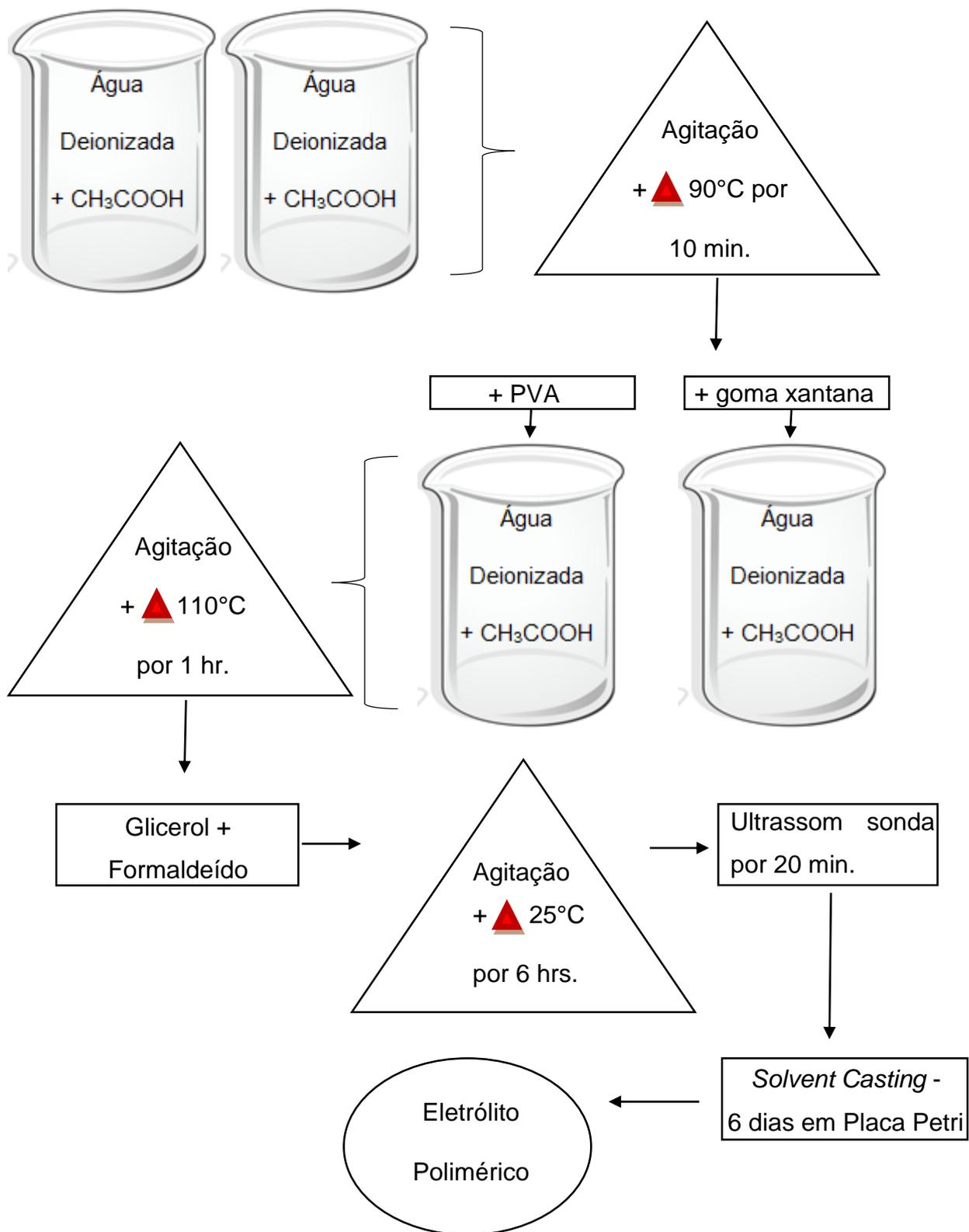


Figura 16: Fluxograma da preparação dos eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVA e goma xantana.

4.3 Caracterização dos Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de PVA e goma xantana

Após obtermos o eletrólito com as características observadas, realizamos diferentes caracterizações afim de analisar o comportamento deste eletrólito perante a morfologia, estrutura e comportamento eletroquímico.

Logo, realizou-se as seguintes técnicas: Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), Difratometria de raios-X (DRX) em temperatura ambiente, Espectroscopia na região ultravioleta-visível (UV-Vis), Microscopia de força atômica (AFM) e Propriedades Mecânicas – Ensaio de Tração.

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 Metodologia utilizada para EIE

Foram realizadas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais da UFPel, a obtenção das medidas de condutividade dos eletrólitos, 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. As medidas em função da temperatura serão realizadas em um forno, de uma temperatura inicial de 25°C até 80°C.

A figura 17, mostra o porta amostras utilizado para a realização das medidas de EIE dos eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVA e goma xantana.

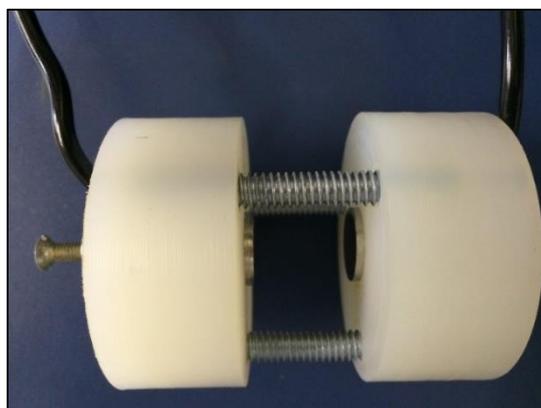


Figura 17: Porta amostra utilizado para realização da EIE.

4.3.2 Metodologia utilizada para Difractometria de Raios-X

Para a análise de difratometria de raios-x dos eletrólitos sólidos à base de goma xantana e PVA, 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), ou seja, 10° < 2 θ < 80°.

As análises de difração de raios x à temperatura ambiente foram realizadas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais, UFPel.

4.3.3 Metodologia utilizada para UV-Vis

As medidas de espectroscopia dos eletrólitos sólidos foram feitas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais (UFPel), as quais serão obtidas a partir de espectrômetro Agilent Instruments, utilizado para as medidas ópticas com comprimentos de onda de 200 até 800nm.

4.3.4 Metodologia utilizada para AFM

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 5 x 5 μm .

4.3.5 Metodologia utilizada para Propriedades Mecânicas – Ensaio de Tração

As análises de caracterização mecânico-dinâmica foram realizadas na UNIPAMPA- Campus Bagé, no Laboratório de EERA – 1104 pelo Analisador Mecânico-Dinâmico (AMD) Q800TM da TA Instruments (Figura 18a). Para obtenção da curva tensão versus deformação ensaios de tração foram realizados no modo de força controlada, utilizando o suporte de tração para filmes e fibras (Figura 18b). Os ensaios atendem as normas da ASTM e ABNT e foram realizados a 25 °C e 100 °C com uma taxa de aplicação de força de 3

N/min até atingir força máxima de 18 N. As dimensões das amostras foram de 30,00 x 5,00, comprimento e largura, respectivamente e espessura de aproximadamente 0,06 mm.

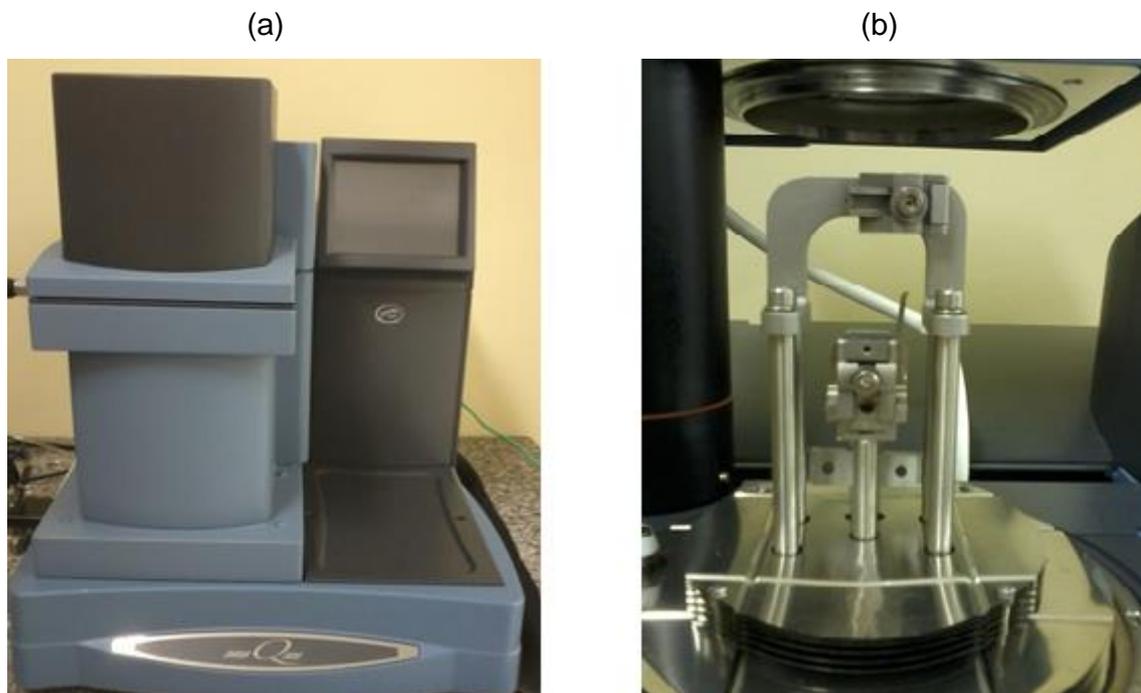


Figura 18: Analisador mecânico-dinâmico (AMD) Q800TM (a). Suporte de tração com a amostra de filme (b).

Fonte: O autor (2016).

A curva tensão *versus* deformação, bem como os dados de tensão máxima aplicada ($\sigma_{\text{máx}}$) foram obtidos pelo *software Universal Analysis V4.5A*.

5 Resultados e Discussões

5.1 Preparação dos Eletrólitos Sólidos Polimérico à Base de PVA e Goma Xantana.

Foram testados para a sintetização dos eletrólitos sólidos poliméricos, diferentes plastificantes e agentes reticulantes, como já citado anteriormente. Com o plastificante etilenoglicol e o agente reticulante glutaraldeído, observamos que o filme não atingiu as características necessárias para o ESP, não formando o filme desejado. Entretanto, ao utilizarmos o glicerol com formaldeído obteve-se um eletrólito com boa transparência, flexibilidade, aderência, com boa aparência superficial, como podemos observar na figura 19, que nos traz uma fotografia digital do ESP após 6 dias de seu preparo e anteriormente ao início da realização das caracterizações no mesmo. A figura traz o ESP ainda dentro da placa petri (19- a) e após ser retirado da mesma (19-b).

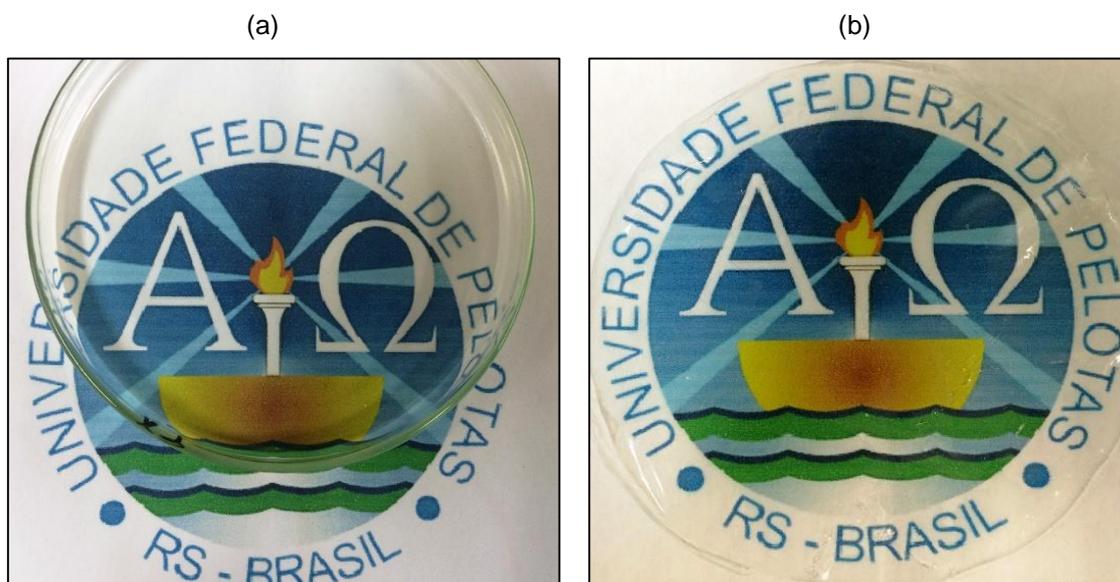


Figura 19: Eletrólito sólido polimérico à base de PVA- Goma Xantana na placa petri de vidro (a), retirado da placa petri (b).

Fonte: O Autor (2016).

Logo, iniciou-se a preparação dos eletrólitos com diferentes quantidades de ácido acético. O objetivo desta preparação com diferentes quantidades de

ácido acético é avaliar como seria o comportamento da condutividade iônica e da estrutura do eletrólito em função dessas diferentes concentrações.

Foram preparados eletrólitos à base de PVA separadamente e logo após eletrólitos à base de PVA e goma xantana. Os eletrólitos à base de goma xantana já haviam sido preparados e estudados anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa LAFFIMAT (Laboratório de Filmes Finos e Novos Materiais).

Para encontrarmos o eletrólito com ótimas propriedades de condutividade iônica, foram feitas amostras com diferentes plastificantes e reticulantes, mantendo a quantidade de ácido acético. Estas amostras-teste configuram os eletrólitos do PX_1 à PX_5, do qual o PX_5 foi o melhor dentre eles, com relação a características funcionais, estruturais e de aparência.

A partir disto, manteve-se os valores de referência do eletrólito PX_5, com as quantidades glicerol e de formaldeído fixados, variando assim, os valores de quantidade de ácido acético. Estas amostras configuram-se os eletrólitos PX_5 à PX_10.

As composições dos ESP à base de PVA e dos ESP à base de PVA-goma xantana, estão descritos na tabela 2 e 3, respectivamente:

Tabela 2: Composição dos ESP à base de PVA.

Eletrólito	Ácido Acético (g)	Ácido Acético (%m/m)	Glicerol (%m/m)	Formaldeído (%m/m)	PVA (%m/m)
PVA_1	0	0	65	15	20
PVA_2	1,2	27	42	10	21
PVA_3	2,2	47	25	5	23
PVA_4	3,2	56	26	3	15
PVA_5	4,2	63	22	4	11

Tabela 3: Composição dos ESP à base de PVA-goma xantana.

Eletrólito	Ácido Acético (g)	Ácido Acético (%m/m)	Glicerol (%m/m)	Formaldeído (%m/m)	PVA (%m/m)	Goma Xantana (%m/m)
PX_1	1,7	43	35	6	9	4
PX_2	1,7	43	*	**	9	3
PX_3	1,7	41	36	12	9	2
PX_4	1,7	53	24	8	12	3
PX_5	1,7	36	32	22	8	2
PX_6	0,7	19	41	27	10	3
PX_7	0	0	50	34	13	3
PX_8	2,7	48	26	18	6	2
PX_9	3,7	55	22	15	6	2
PX_10	4,7	61	20	13	5	1

* Amostra PX_2 utilizou-se Etileno Glicol (0,7g – 18%)

**Amostra PX_2 utilizou-se Glutaraldeído (1,1g – 27%)

Inicialmente, realizou-se as caracterizações de impedância eletroquímica, o qual verificamos quais eletrólitos vinham à possuir melhores respostas ao potencial dado, logo após, realizamos as medidas de raio-X para observarmos sua morfologia e em seguida as demais caracterizações nos melhores eletrólitos encontrados a partir destas duas medidas iniciais.

5.2 Caracterização dos Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de PVA e Goma Xantana

5.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As análises de EIE foram realizadas para todas as amostras em diferentes temperaturas, de 25°C à 80°C, para determinar a condutividade iônica dos eletrólitos preparados e avaliar a melhor composição dos mesmos.

Para estas medidas, fez-se um corte no eletrólito com formato circular, com base em um vazador de área 0,785cm² e em seguida realizou-se as medidas, para que não houvessem agravos de umidade na amostra.

Realizou-se as medidas em triplicata, retirando-se uma amostra de cada parte do eletrólito circular (superior, central e inferior) e foram utilizados os valores médios de condutividade iônica de cada uma dessas amostras, sendo os mesmos, relacionados com a porcentagem em massa de ácido acético

utilizado. Ou seja, os valores que foram variados, afim de ser estudada a condução iônica, foi do portador de carga (ácido acético), mantendo assim fixados os valores de glicerol e formaldeído.

Nas figuras 20, 21 e 22 e 23 estão apresentadas os resultados relacionados de condutividade iônica dos eletrólitos: à base de goma xantana, à base de PVA, à base de PVA e goma xantana das amostras 1 à 10 e à base de PVA mais goma xantana das amostras das amostras 5 à 10, respectivamente.

Esses resultados foram calculados utilizando a Equação 9, observando a intercepção do semicírculo no eixo X, que é o valor de resistência, e as espessuras dos eletrólitos que variaram de 0,10 a 0,15 mm para os eletrólitos à base de goma xantana, de 2,0 a 4,7 mm para os eletrólitos à base de PVA e de 2,0 a 3,0 mm para os eletrólitos à base de PVA e goma xantana. Os mesmos foram medidos com o uso de um paquímetro digital.

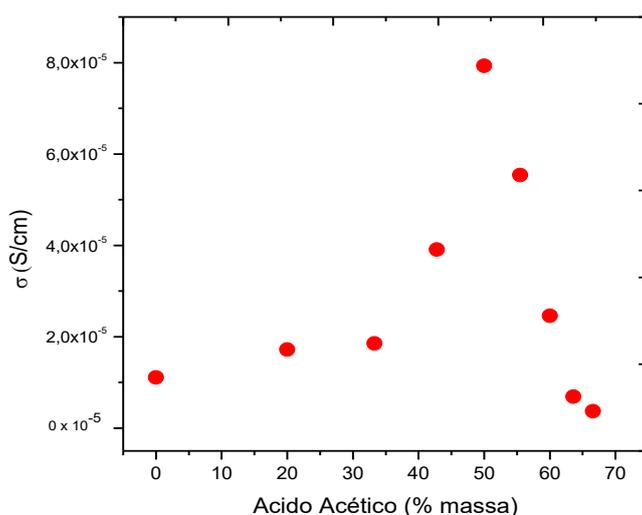


Figura 20: Condutividade dos ESP à base de goma xantana em função da concentração de ácido acético (%massa).

Fonte: TAVARES, 2015.

Inicialmente, na figura 20, vemos que a amostra da qual não há adição de ácido acético possui baixa condutividade iônica e com a adição de ácido este valor vai aumentando até um valor máximo, do qual em seguida começa a decrescer. Este fato, justifica-se principalmente pela estrutura da goma xantana, a qual possui ácido glucorônico e grupamentos de acetila e piruvato, que possui prótons condutores e também pela condução iônica fornecida pela adição do ácido acético (TAVARES, 2015).

Podemos ver que a condutividade iônica aumenta até um valor máximo de $7,93 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ com 50% em massa de ácido acético, a partir disto, os valores decrescem devido à uma saturação dos íons na cadeia.

A seguir, na figura 21, podemos observar que o mesmo acontece com os ESP à base de PVA:

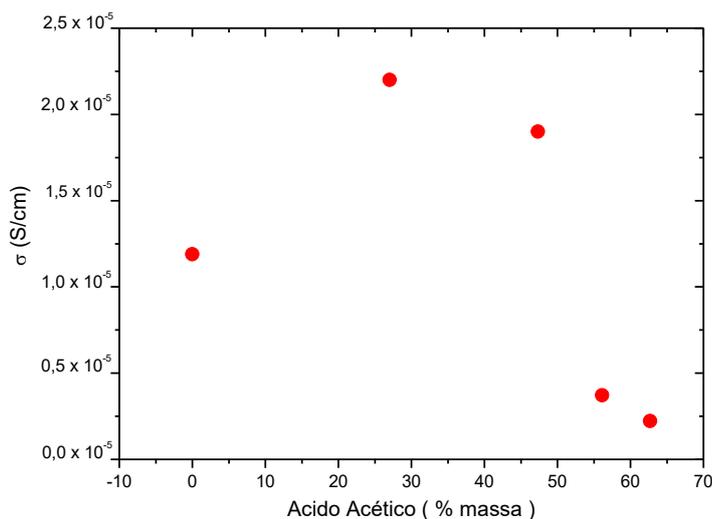


Figura 21: Condutividade dos ESP à base de PVA em função da concentração de ácido acético (%massa).

Na figura 21, temos que a amostra com 27% de ácido acético é a que apresenta maior valor de condutividade iônica, que atinge um valor de até $2,2 \times 10^{-5} \text{S/cm}$.

Podemos observar a seguir, na figura 22, a condutividade relativa de todos ESP à base PVA-goma xantana obtidos na pesquisa, ou seja do PX_1 à PX_10, do qual varia tanto a quantidade de plastificante quanto de cross-link. Já na figura 23, podemos analisar os resultados obtidos para condutividade dos ESP à base de PVA-goma xantana do PX_5 à PX_10, do qual são fixados os valores de plastificantes e cross-link, variando somente as quantidades de ácido acético inseridas.

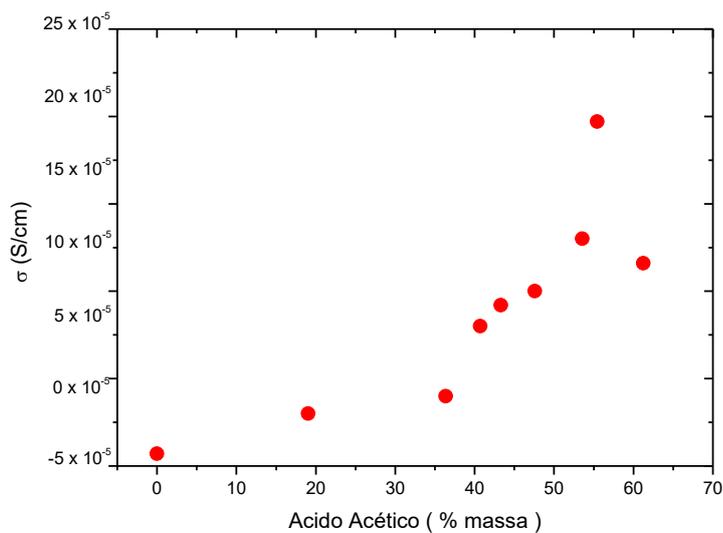


Figura 22: Condutividade dos ESP à base de PVA-goma xantana dos eletrólitos PX_1 à PX_10 em função da concentração de ácido acético (%massa).

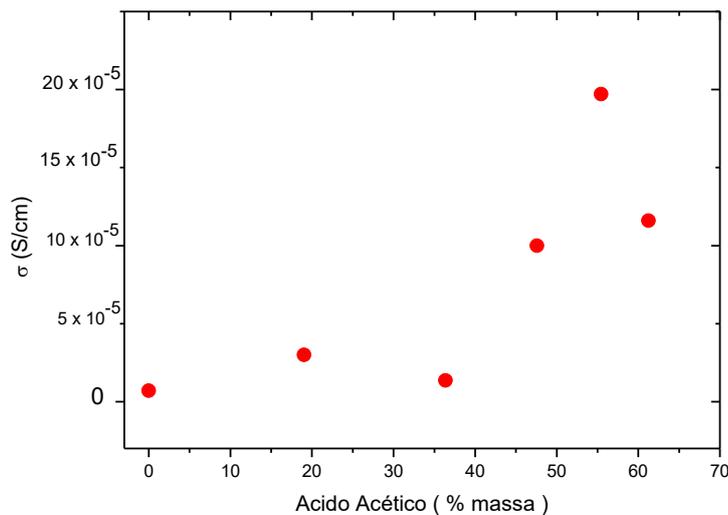


Figura 23: Condutividade dos ESP à base de PVA-goma xantana dos eletrólitos PX_5 à PX_10 em função da concentração de ácido acético (%massa).

Com relação à figura 22, podemos observar todos os valores encontrados, referentes à condutividade das amostras realizadas. Mais especificadamente, na figura 23, o gráfico das amostras de PVA-goma xantana, as quais são importantes para a discussão, podemos observar que a condutividade iônica que atinge maior valor é a de 55% de ácido acético, com o valor máximo de $19,7 \times 10^{-5} \text{S/cm}$.

Pode-se observar que a condutividade iônica aumentou com a concentração do ácido acético, até atingirem os valores máximos citados anteriormente. Isso se explica pelo fato de, quando adicionamos maiores concentrações de ácido acético, há um aumento no número de portadores de carga (n), com proporcional aumento de condutividade, até um valor máximo. Podemos ver esta relação com a seguinte equação:

$$\sigma = \eta \cdot q \cdot \mu \quad (18)$$

Onde, η é o número de portadores, q é a carga de íons e μ é a mobilidade. Por esta equação, sempre que houvesse o aumento de η , ocorreria o aumento da condutividade, entretanto isso não ocorre, pois quando adicionamos concentrações elevadas de ácido ocorre um rompimento de ligações glicosídicas, devido às reações de hidrólise das cadeias poliméricas, desestruturando assim os ESP's. (DANCZUK, 2007).

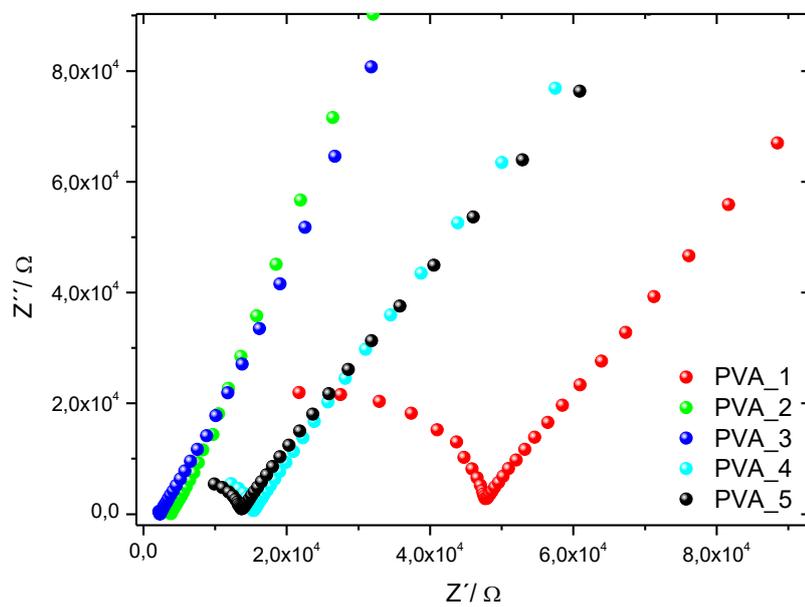
Podemos analisar que, o valor máximo obtido pelo ESP à base de PVA-goma xantana em temperatura ambiente é satisfatório, e que nos traz um possível potencial de aplicação em dispositivos eletrocromicos. Conforme a literatura e valores encontrados anteriormente em estudos do grupo de pesquisa (TAVARES, 2015), podemos observar alguns valores semelhantes de outros polissacarídeos 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 ágar $11 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ (RAPHAEL, 2010). Logo, o ESP à base de PVA e goma xantana ainda obteve maior resultado. Podemos analisar estes dados mais claramente na tabela 4, mostrada a seguir:

Tabela 4: Comparação dos valores de condutividade obtidos para diferentes polímeros:

Polímero	Condutividade (S.cm^{-1})
PVA-goma xantana	$19,7 \times 10^{-5}$
Ágar	11×10^{-5}
Gelatina	$8,81 \times 10^{-5}$
Goma Xantana	$7,93 \times 10^{-5}$
Amido	$4,92 \times 10^{-5}$
PVA	$2,2 \times 10^{-5}$

Na figura 24, observa-se os resultados de impedância complexa (condutividade) para eletrólitos com diferentes quantidades de ácido acético (% massa) à temperatura ambiente, para os ESP à base de PVA (24-a) e para os eletrólitos à base de PVA e goma xantana, das amostras 5 à 10 (24-b), que vem a confirmar o que observamos nos gráficos anteriores como melhores resultados obtidos:

(a)



(b)

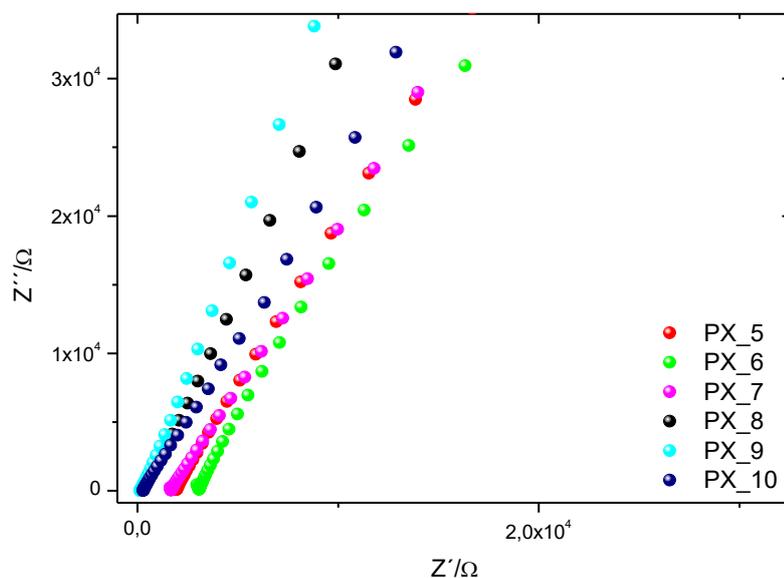
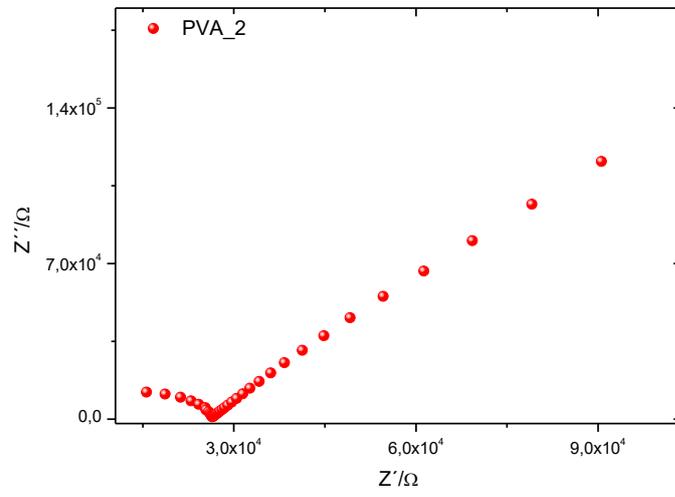


Figura 24: Condutividade dos eletrólitos com diferentes quantidades de ácido acético (%massa) à temperatura ambiente à base de PVA (a) e à base de PVA e goma xantana das amostras 5 à 10 (b).

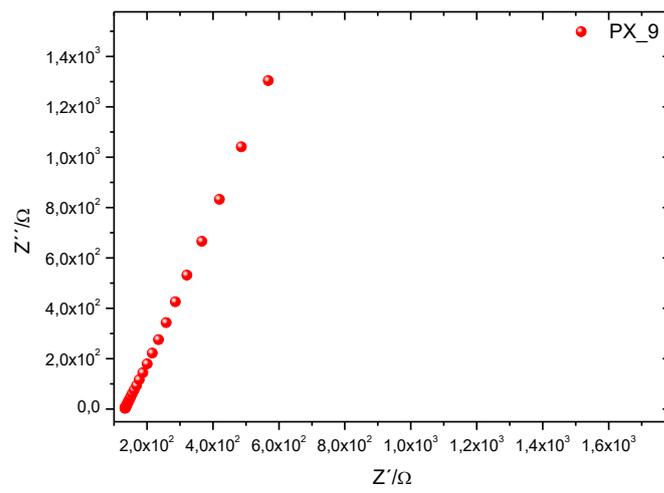
Podemos observar, através da figura 24a, que o ESP à base de PVA que obteve melhor resposta com relação à condutividade iônica foi o de 27% de ácido acético, ou seja o PVA_2, e através da figura 24b o eletrólito com melhor condutividade iônica à base de PVA e goma xantana foi o de 55% de ácido acético, ou seja PX_9. Estes valores apresentam-se conforme o esperado referente as figuras 21 e 23, e confirmam os melhores resultados obtidos.

A seguir, nas figuras 25a e 25b, apresentamos as medidas de impedância complexa para os eletrólitos com melhor condutividade iônica do ESP à base de PVA e do ESP à base de PVA-goma xantana respectivamente. Já a figura 25c, nos traz a mesma medida de impedância para o ESP à base de PVA-goma xantana, porém com maior amplitude para facilitar visualização.

(a)



(b)



(c)

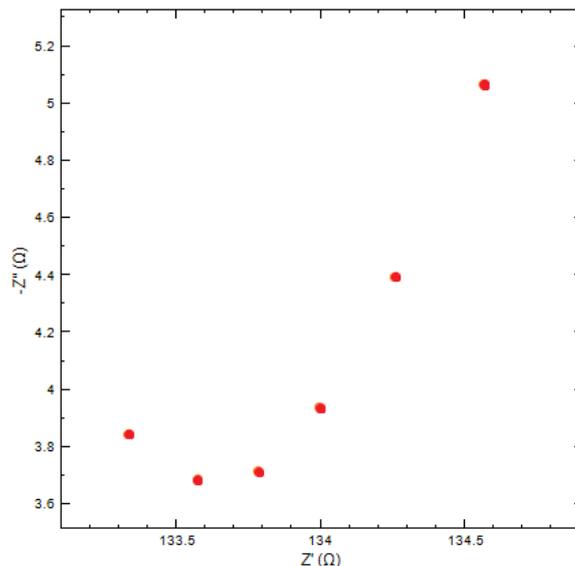


Figura 25: Medida de condutividade para eletrólito de PVA_2 com 27% de ácido acético (a) Medida de condutividade para eletrólito de PX_9 com 55% de ácido acético(b) e região de baixas frequências para o eletrólito de PX_9 com 55% de ácido acético (c).

A figura 25c nos traz a curva de Nyquist, que é caracterizada pela formação de um semicírculo devido à passagem de corrente, que quando limitada por uma resistência, ocasiona na formação de uma região linear com angulação de 45°, associado à uma difusão do tipo de Warburg, logo, o transporte de massa se dá por difusão (CARVALHO et al., 2006).

Isso se explica, pelo fato de o eletrólito apresentar um valor de resistência máximo do qual, após ultrapassar este limite, começa a difundir íons no eletrodo de trabalho, acarretando mudança de coloração do filme eletrocromico.

Na figura 26, podemos observar o gráfico de impedância para o eletrólito com 55% de ácido acético, em diferentes temperaturas (25°C-80°), realizando-se a medida de impedância com diferença de 5°C inicialmente (25°- 30°) e após com diferença de 10°C (30°C – 80°C).

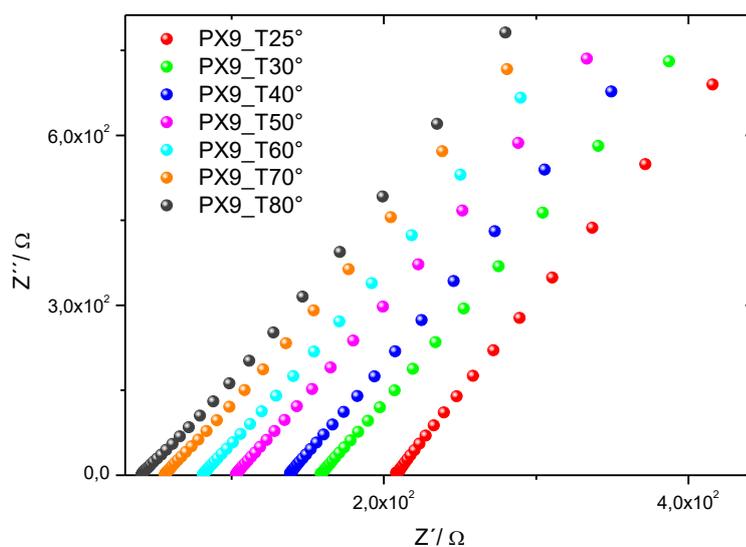


Figura 26: Condutividade em diferentes temperaturas para o PX_9, com ácido acético na concentração de 55% em massa.

A condutividade iônica aumenta de um valor inicial de $21,6 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ até o valor de $74,1 \times 10^{-5} \text{S/cm}$, com a variação da temperatura ambiente até 80°C . Isto ocorre, devido ao mecanismo do salto entre os locais de coordenação, as relaxações estruturais locais e movimentos segmentares dos complexos formados pelos prótons e a cadeia polimérica. Isso se explica pelo fato de que os portadores de cargas quando estimulados termicamente, saltam as barreiras do potencial de um sítio de complexação até o outro sítio, geralmente no sentido do campo elétrico aplicado, gerando a corrente elétrica (AROF et al, 2001).

Foi realizada também, uma análise da condutividade iônica em função da temperatura para verificar o possível mecanismo de condução iônica no sistema estudado. Para esta análise utilizamos os eletrólitos PX_5, PX_6, PX_7, PX_8, PX_9 e PX_10, com a adição de 0g (0%), 0,7g (19%), 1,7g (36%), 2,7g (48%), 3,7g (55%) e 4,7g (61%) de ácido acético, respectivamente.

Na figura 27, podemos observar a relação linear entre o logaritmo da condutividade com o inverso da temperatura (K^{-1}), indicando um mecanismo do tipo Arrhenius nos eletrólitos analisados.

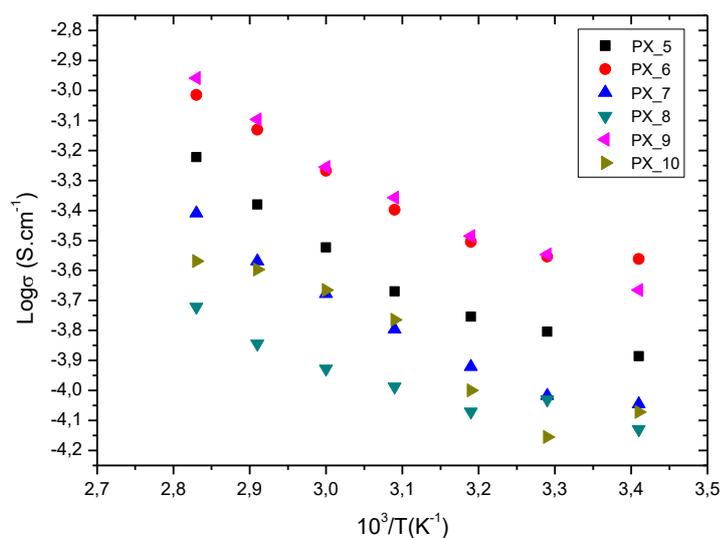


Figura 27: Log da condutividade em função da temperatura para ESP à base de PVA-goma gantana, com diferentes concentrações de ácido acético (% em massa).

Sabe-se que na condução iônica regida pelo mecanismo de Arrhenius, ocorre uma 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 (AHMAD KHIAR et al, 2006).

Através da equação 5, (equação de Arrhenius – p. 19), podemos obter a energia de ativação para cada amostra do eletrólito, mostrados na figura 27. Os valores obtidos para a energia de ativação estão na figura 28, relacionando com a porcentagem de ácido acético e com o logaritmo da condutividade iônica, ressaltando que o último ponto da energia de ativação coincide com o valor do Log da condutividade.

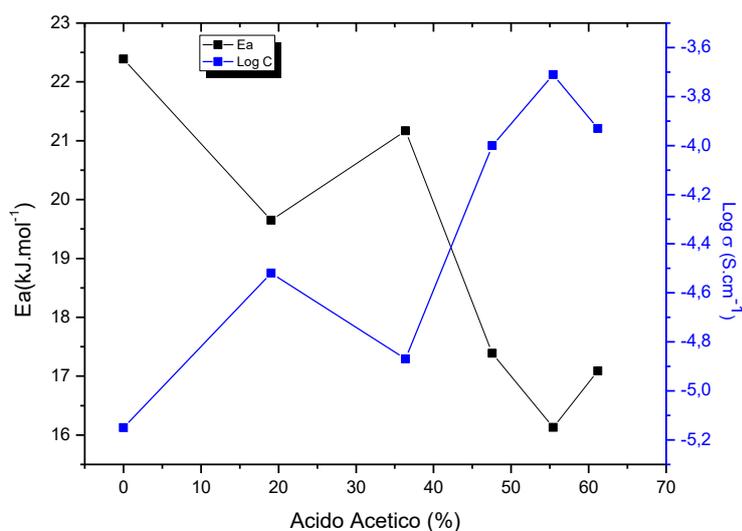


Figura 28: Energia de ativação e log da condutividade do ESP à base de PVA-goma xantana, em função concentração de ácido acético (%massa).

Pode-se observar que para a maioria dos resultados a alta condutividade é associada a valores baixos de energia de ativação, a amostra com 55% de ácido acético tem uma baixa energia de ativação de 16,13 kJ.mol⁻¹. Isto explica-se pelo 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 apud TAVARES, 2015).

Já, na amostra sem a adição de ácido acético apresenta um comportamento diferente como podemos observar, com uma condutividade de $1,36 \times 10^{-5} \text{S.cm}$ e uma energia de ativação de 22,39 kJ.mol⁻¹. Ou seja, nesta amostra as únicas barreiras de energia existentes são os próprios polímeros (goma xantana e PVA), que solvata os íons e promovem a condução iônica, havendo menores barreiras quando comparadas as amostras com a adição de ácido acético e também uma menor condutividade.

5.2.2 Difractometria de Raios-X

Através da difratometria de raios-X, podemos avaliar a estrutura cristalina dos polímeros utilizados e conseqüentemente a estrutura resultante do uso de ambos no eletrólito. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Podemos assim, analisar na figura 29, o perfil de difração para o PVA, do qual vemos alguns planos, que seriam caracterizados pelo polímero não sendo amorfo, com um largo plano amorfo centrado em 20° , e também com pequenos planos cristalinos de difração em 40° , 44° , 64° e 87° . Logo, o PVA é caracterizado por um material semicristalino.

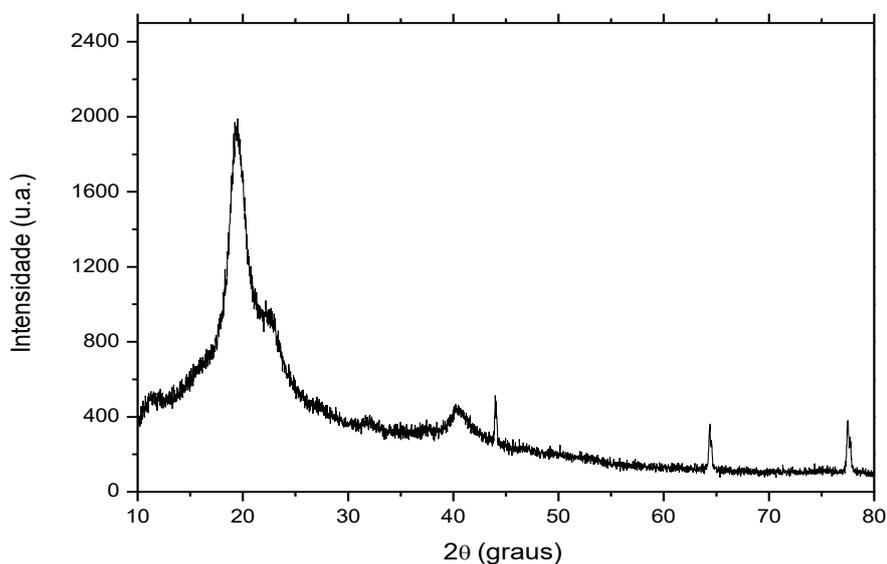


Figura 29: Difratograma do pó do PVA.

A seguir na figura 30, observamos o perfil de difração da goma xantana, do qual vemos que o polímero tem uma estrutura predominantemente amorfa, pois apresenta um largo halo adjacente a um pico centrado em 19° , e também apresenta pequenos picos de difração em 31° e 38° .

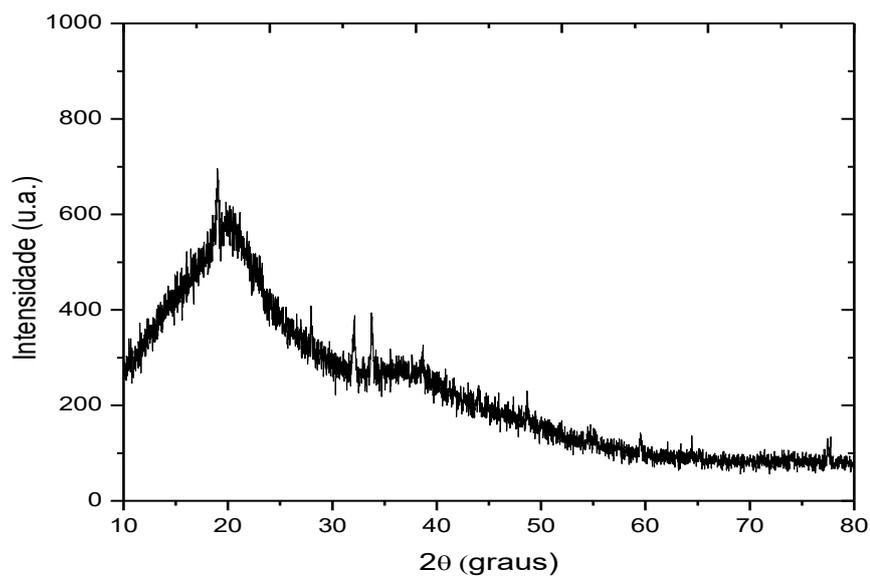


Figura 30: Difratograma do pó da goma xantana.

A seguir, na figura 31 e 32, podemos observar os difratogramas à temperatura ambiente para os ESP à base de PVA e à base de goma xantana, respectivamente. Salieta-se, que o ESP à base de goma xantana já havia sido realizado anteriormente pelo grupo de pesquisa LAFFIMAT.

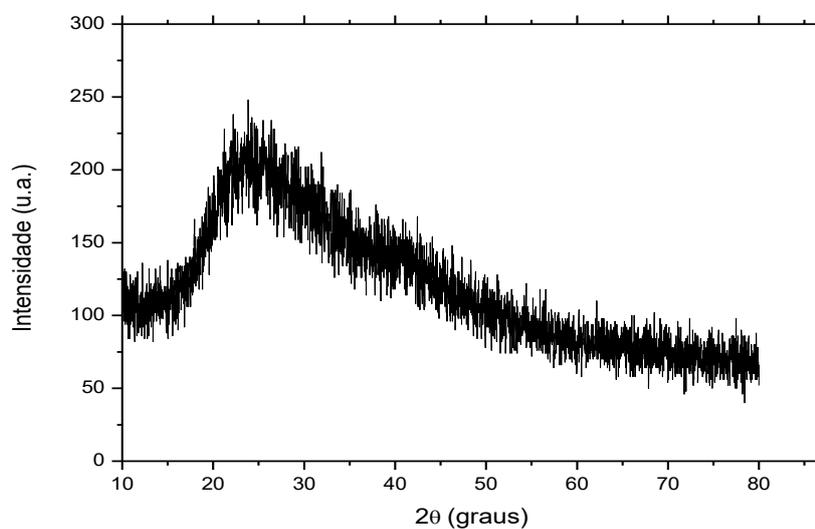


Figura 31: Difratograma do ESP à base de PVA.

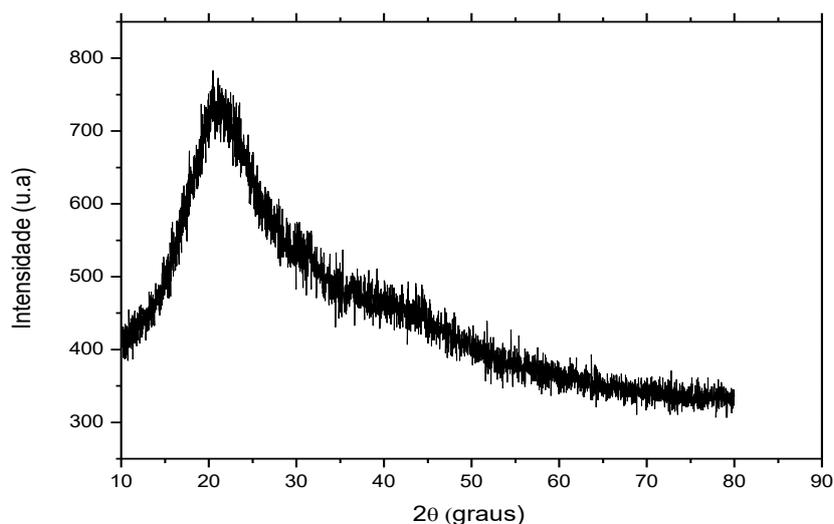


Figura 32: Difratograma do ESP à base de goma xantana.

Fonte: TAVARES (2015).

Já na figura 33, obtemos o perfil de difração de raios x para o eletrólito composto com PVA e goma xantana sem adição de ácido acético. O mesmo permanece com o padrão de caracterização amorfo, com um largo halo adjacente a um pico centrado em 24°.

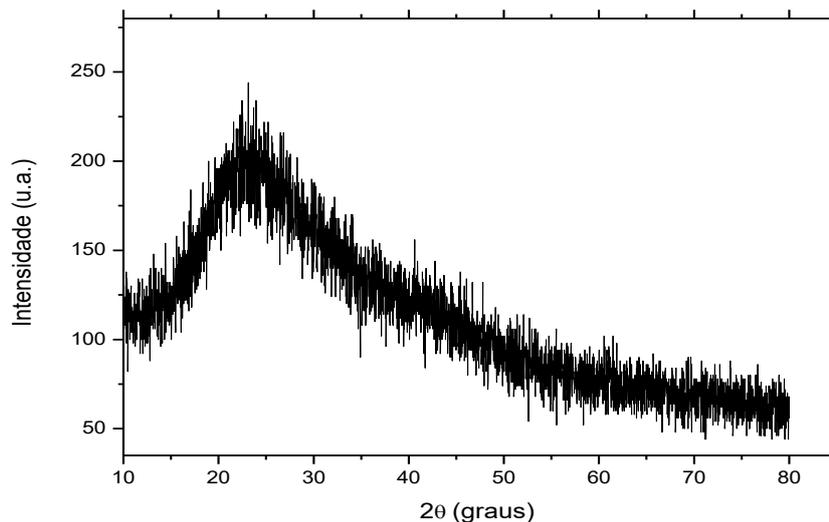


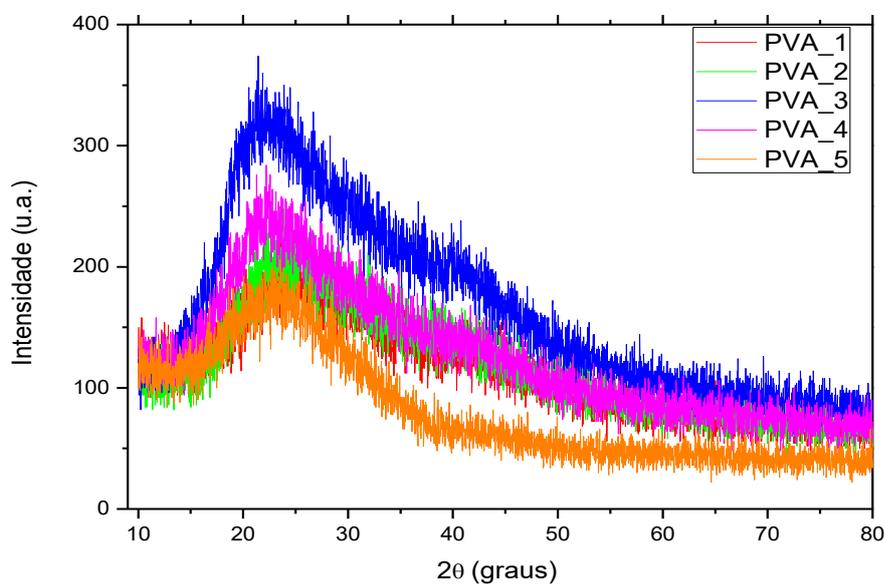
Figura 33: Difratograma do eletrólito sólido à base de PVA-goma xantana sem adição de ácido acético.

Analizamos também, os ESP de PVA e os eletrólitos de PVA-goma xantana com as diferentes concentrações de ácido acético, para assim

analisarmos se houve mudança na estrutura dos eletrólitos. Foram realizadas medidas de difração de raios-X para os eletrólitos de PVA com adições de 0g (0%), 1,2g (27%), 2,2g (47%), 3,2 (56%) e 4,2g (63%), ou seja: PVA_1, PVA_2, PVA_3, PVA_4 e PVA_5, e para os eletrólitos de PVA com goma xantana com adições de 0g (0%), 0,7g (19%), 1,7g (36%), 2,7g (48%), 3,7g (55%) e 4,7g (61%) do ácido, ou seja: PX_5, PX_6, PX_7, PX_8, PX_9, PX_10.

A figura 34a, apresenta os difratograma dos eletrólitos de PVA e a figura 34b apresenta os difratogramas dos eletrólitos de PVA-goma xantana, ambos à temperatura ambiente.

(a)



(b)

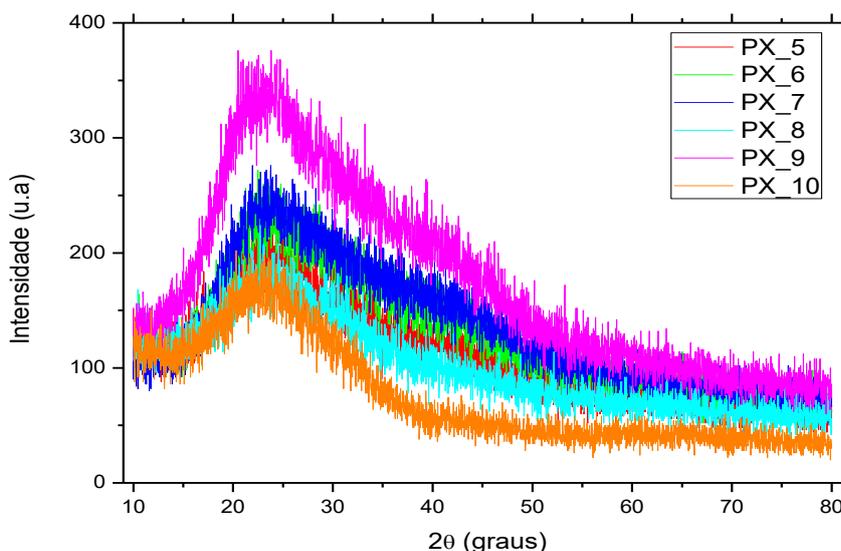


Figura 34: Difratogramas dos eletrólitos de PVA com diferentes quantidades de ácido acético (% em massa) à temperatura ambiente (a) e difratogramas dos eletrólitos de PVA e goma xantana com diferentes quantidades de ácido acético (% em massa) à temperatura ambiente (b).

Pode-se notar que não houve uma modificação significativa da estrutura inicial sem adição de ácido, entretanto, com halos difusos centradas em $2\theta=24^\circ$, houve um favorecendo do caráter amorfo. Isso se deve à quantidade constante de plastificante empregada nos eletrólitos, dos quais são os responsáveis diretos por influenciar na modificação da rede polimérica.

Sabemos que quanto mais amorfo o eletrólito se apresentar, provavelmente maior será sua condução iônica. Isto ocorre pois, a fase cristalina apresenta um material densamente organizado, fazendo com que o material seja impedido de realizar com eficiência o transporte iônico por falta de espaço (GUPTA et al, 1996).

5.2.3 Espectroscopia na Região Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A transparência de um eletrólito sólido polimérico é requisito para que ele possa vir a ser aplicado em um dispositivo eletrocromico flexível. Logo, a análise de UV-Vis se faz necessária para avaliarmos o quão satisfatória nosso ESP é para tal aplicação.

Temos que a Espectroscopia na região UV-VIS do espectro eletromagnético, é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função de robustez, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas (LOBINSKI, 1992 apud ROCHA, 2004).

Segundo Rocha e Teixeira (2004), a espectroscopia é fundamentada na lei de Beer-Lambert (eq. 19), da qual é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se:

$$A = (\log I_0/I) = \epsilon bc \quad (19)$$

Onde: A é a absorbância, I_0 é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra, I é a intensidade da radiação que emerge da amostra e ϵ é a absorvidade molar da substância.

Esta análise foi realizada em duas faixas de luz, na região entre 250 a 400nm do ultravioleta, e na região entre 400 a 800nm visível.

Foram obtidos espectros para os eletrólitos PX_5, PX_6, PX_7, PX_8, PX_9 e PX_10, com a adição de 0g (0%), 0,7g (19%), 1,7g (36%), 2,7g (47%), 3,7g (55%) e 4,7g (61%) de ácido acético em massa, e as espessuras das amostras variaram de 2 a 3 mm, e foram fixadas diretamente no caminho óptico do equipamento. Na figura 35, estão os espectros de transmitância para os eletrólitos preparados no intervalo de frequência de 200 a 800nm.

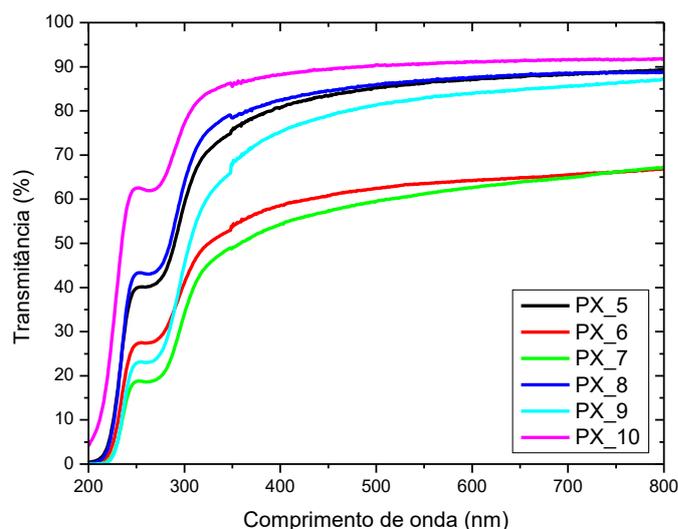


Figura 35: Espectros na região do UV-Vis de transmitância para eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVA-goma xantana, com diferentes quantidades de ácido acético (% em massa).

Podemos analisar os eletrólitos observados podem ser considerados transparentes na região do visível, com uma transmitância que varia de 60% a 90% para $\lambda = 633 \text{ nm}$, e que essa transmitância não seguiu um padrão em relação as diferentes quantidades de ácido acético.

Observamos que os eletrólitos com melhor transparência é o com a adição de 61% em massa de ácido acético (PX_10), que apresentou uma transmitância de 90%, seguido do eletrólito com adição de 55% em massa de ácido acético (PX_9), que obteve em torno de 83,5% de transmitância.

As principais vantagens das amostras de eletrólitos sólido poliméricos está nas propriedades elétricas e ópticas destes. Os polímeros podem ser consideravelmente modificados pela adição de sais, dependendo da sua reatividade com a matriz hospedeira (SEQUEIRA et al., 2010 apud ABDULLAH et al., 2014).

Outro fator importante a ser observado, é a capacidade do eletrólito em absorver luz. Para isso, são submetidas leituras de absorbância ao longo de uma faixa de comprimentos de onda eletromagnética, e assim obtemos o espectro de absorção, o qual caracteriza-se por ser a representação gráfica dos valores de comprimento de onda (λ) versus a absorbância.

A seguir, na figura 36, podemos observar o espectro de absorção para o mesmo conjunto de amostras utilizado para a transmitância, ou seja: para os

eletrólitos com a adição de 0g (0%), 0,7g (19%), 1,7g (36%), 2,7g (48%), 3,7g (55%) e 4,7g (61%) de ácido acético em massa, ou seja: PX_5, PX_6, PX_7, PX_8, PX_9, PX_10.

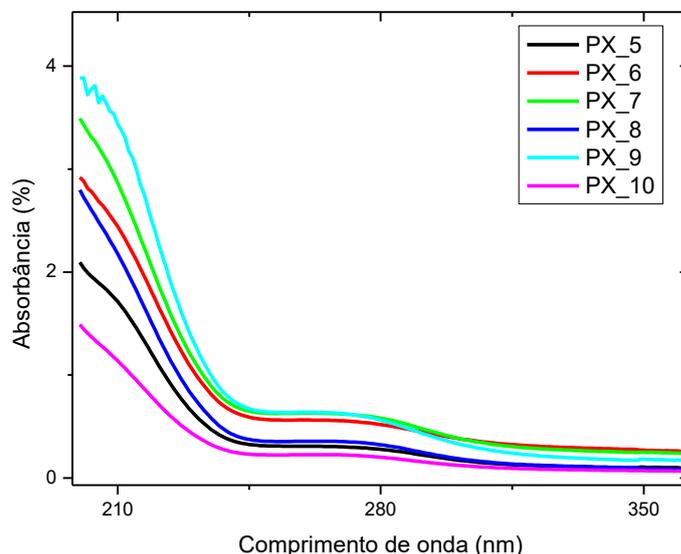


Figura 36: Espectros de UV-Vis de absorbância para eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVA-goma xantana, com diferentes quantidades de ácido acético (% em massa).

Pode-se notar que a amostra com 55% de ácido acético foi a que se caracterizou por absorver mais eficientemente a luz. E logo, é um ESP característico por ser transparente para um determinado comprimento de onda, que é o fator mais importante da absorbância.

Há ainda, informações essenciais sobre a estrutura de banda e do gap de energia nos materiais cristalinos e não-cristalinos, que são fornecidos pelo estudo do espectro de absorção óptica no eletrólito sólido polimérico. A análise dos espectros de absorção na parte inferior de energia dá informações sobre as vibrações atômicas, enquanto que a parte de maior energia do espectro dá conhecimento sobre os estados eletrônicos no átomo (DESHMUKH, 2008 apud ABDULLAH, 2014). Sendo assim, esta medição de constantes ópticas é extremamente importante.

5.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para realizarmos a análise da rugosidade dos eletrólitos, realizou-se as medidas de AFM para os mesmos eletrólitos analisados anteriormente. Os resultados estão descritos nas figuras 37, 38 e 39.

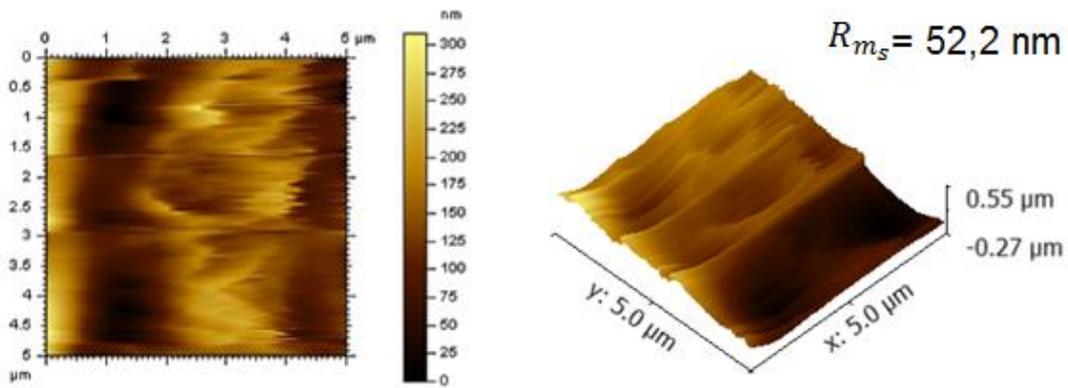


Figura 37: Imagem de AFM para o ESP à base de PVA com adição de 47% em massa de CH_3COOH .

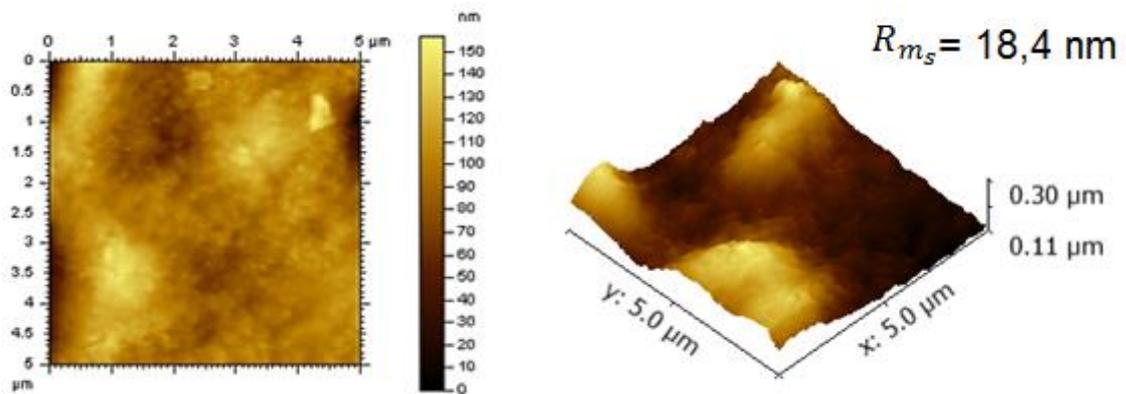


Figura 38: Imagem de AFM para o ESP à base de goma xantana com adição de 50% em massa de CH_3COOH .

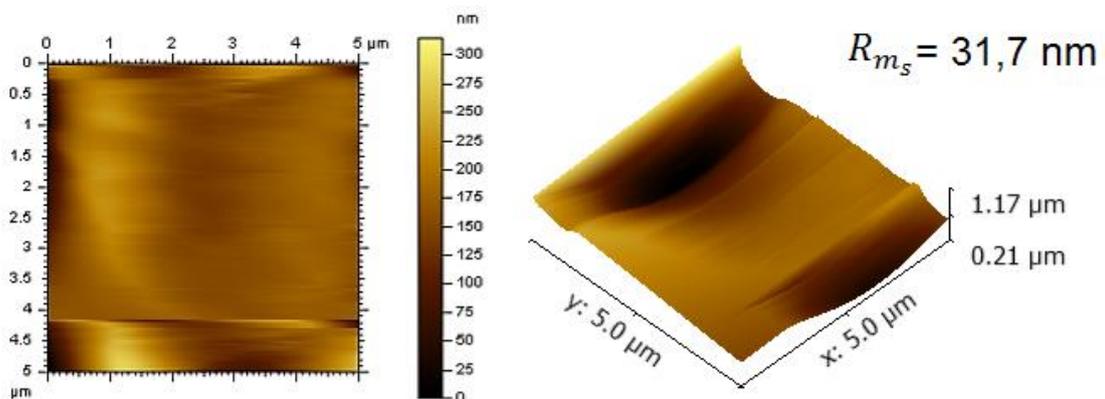


Figura 39: Imagem de AFM para o ESP à base de PVA-goma xantana com adição de 55% em massa de CH_3COOH .

Analisando as figuras acima, podemos observar algumas imperfeições e uma superfície sem rachaduras, entretanto necessitaríamos de uma análise mais aprofundada para afirmar o mesmo.

Observando a rugosidade média quadrática (R_{ms}) na superfície dos eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVA e goma xantana, vemos que os mesmos obtiveram um alto valor e um baixo valor, respectivamente, e que o ESP à base de PVA-goma xantana obteve um valor médio considerável.

Algumas imperfeições e riscos observados podem ser provenientes de grânulos, que se devem provavelmente à má dissolução do polímero. Entretanto, vemos que com a adição de ácido acético no ESP à base de PVA-goma xantana, há uma melhor superfície, mais plana e homogênea. Isto se deve quebra dos grandes aglomerados em partículas menores causado pelo ácido acético.

5.2.5 Propriedades Mecânicas – Ensaio de Tração

Sabe-se que a propriedade mecânica mais importante de um polímero é o módulo de elasticidade, que é baseado na rigidez de um material, o que define seu tipo de aplicação, sendo que quanto maior seu valor, mais rígido e resistente o material se apresenta. Logo, sua medida se dá quando o polímero é carregado e sofre uma deflexão elástica, que depende do tempo e da temperatura (FONSECA, 2015).

Para a aplicação em dispositivos eletrocromicos flexíveis, espera-se que o ESP suporte certas aplicações de força e que ele seja resistente ao uso, entretanto, devem ser flexíveis para se adaptar às possíveis deformações.

A tensão de ruptura (TR) é determinada pela resistência do material quando submetido a tração até o momento de sua ruptura, ou seja, a força necessária para rompê-lo quando aplicada uma tensão (GALDEANO, 2007 apud FONSECA, 2015).

A figura 40, nos mostra o equipamento com a amostra, após ser aplicada força total de 18 N.

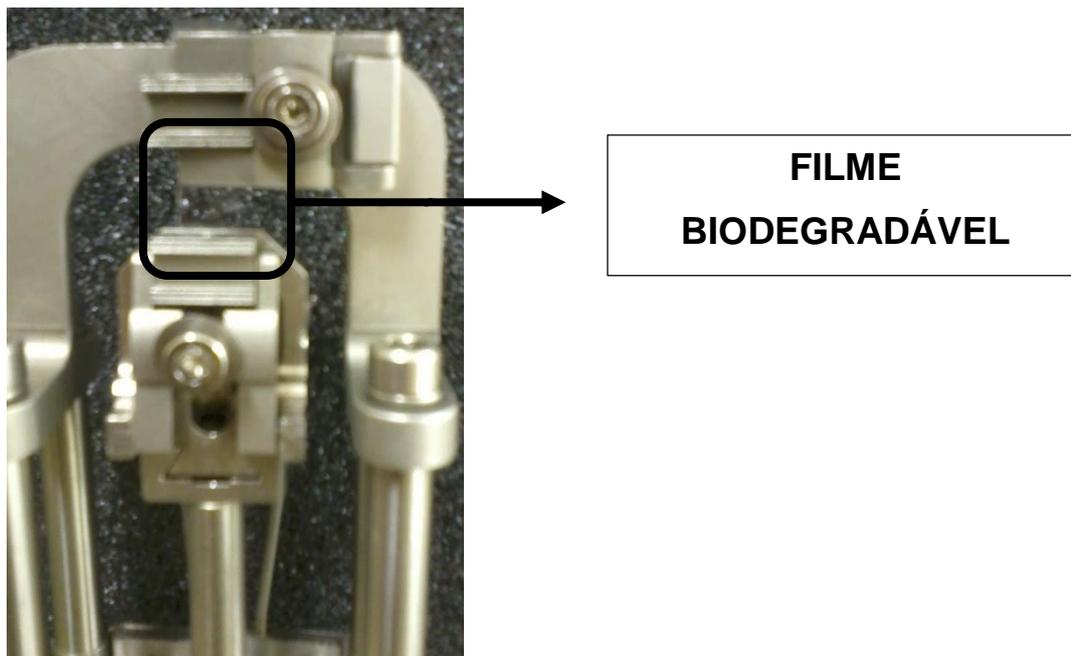


Figura 40: Ensaio de tração finalizado, amostra de filme sem ruptura.

Fonte: O autor (2016).

Sabe-se que o plastificante interfere diretamente nas propriedades mecânicas dos polímeros. Zweifel (2001), nos traz que os plastificantes geralmente atuam diminuindo a viscosidade do sistema pelo aumento da mobilidade das macromoléculas.

Afim de se obter um eletrólito sólido polimérico em boas condições para aplicação em dispositivos electrocrômicos flexíveis, espera-se que ele possua uma boa flexibilidade mas que também seja resistentes ao uso diário e que suporte sofrer certas tensões.

Para isso os plastificantes tem sido uma alternativa para reduzir a fragilidade, melhorar o escoamento e aumentar a flexibilidade, tenacidade, tração e resistência ao impacto (LIMA, 2007 apud BANKER, 1966).

Na figura 41, estão ilustradas as curvas típicas do ensaio de tração à 25 °C, para as melhores amostras anteriormente encontradas de PVA e PVA-goma xantana.

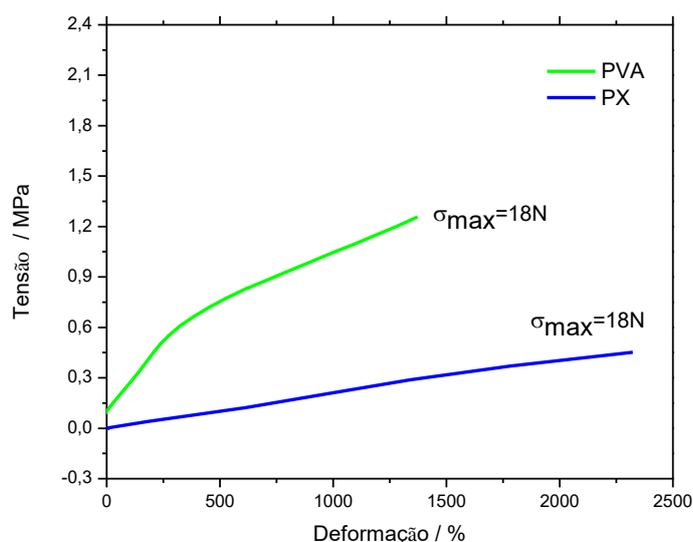


Figura 41: Curvas típicas de tensão versus deformação para o ensaio de tração a 25 °C em filmes de PVA e PVA-goma xantana.

Ressalta-se que as duas amostras não romperam, logo obtiveram um valor de tensão máxima aplicada ($\sigma_{\text{máx}}$) de 18N, ou então de aproximadamente 0,3 MPa, que é o máximo aplicado pelo equipamento. Logo, entende-se que, estes valores podem ser superiores, caso fosse possível uma maior aplicação de força até o rompimento das amostras.

Os tipos de comportamento demonstrados pelas curvas típicas mostrados na figura acima, estão de acordo com os resultados obtidos a partir da curva tensão versus deformação e pelo cálculo do Y (que corresponde à medida de rigidez do material), de acordo com a norma ASTM-E111 (1997), apresentados na tabela 5. Esta tabela nos traz os respectivos valores para a deformação, tensão e módulo de elasticidade (Y), calculado pela equação 17 (p. 43), citada anteriormente.

Tabela 5: Deformação, Tensão e Módulo de elasticidade.

Amostra	Deformação	Tensão (MPa)	Y (MPa)
PVA	1372,45	1,26	0,0009
PVA- goma xantana	2322,35	0,45	0,0002

Podemos observar, que a amostra de PVA possui um comportamento mais rígido, sofrendo menor deformação, porém com maior aplicação de tensão.

Já na curva típica de tensão versus deformação da amostra de PVA-goma xantana (PX_9) e pelo valor de E, podemos analisar que possui um comportamento mais flexível, com menor aplicação de tensão, entretanto com maior deformação.

Este comportamento do ESP (PX_9), com boa flexibilidade e relativa resistividade, é esperado para os ESP's para aplicação nos dispositivos eletrocromicos flexíveis. Logo, podemos concluir viável a utilização destes eletrólitos para tal aplicação desejada.

6. Conclusões

Nesta referida pesquisa, desenvolveu-se novos eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVA e goma xantana, preparados e caracterizados com diferentes adições de ácido acético, como principal fonte de prótons.

Foram preparados ESP com diferentes concentrações de ácido acético em massa de 0g (0%), 0,7g (19%), 1,7g (36%), 2,7g (48%), 3,7g (55%) e 4,7g (61%). Observamos que o eletrólito com 55% de ácido acético (PX_9), obteve o melhor resultado de condutividade iônica, com temperatura ambiente de $19,7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$.

A partir deste análise da condutividade iônica em temperatura em temperatura ambiente, realizou-se as medidas de condutividade em função da temperatura, da qual observamos que houve um aumento da condutividade conforme a temperatura era aumentada, com uma condutividade de $21,6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ à 25°C até $74,1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ à 80°C.

Percebeu-se através dos cálculos realizados através da medida de condutividade iônica por impedância eletroquímica, que o eletrólito possui um comportamento linear, caracterizado por Arrhenius, do qual o eletrólito PX_9, apresentou energia de ativação de $16,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Já nos difratogramas de raios-X dos eletrólitos sólidos poliméricos, confirmou-se a predominância do caráter amorfo em todos os eletrólitos medidos e que no caso da goma xantana, a adição de diferentes concentrações de ácido acético não influenciou no seu caráter. Entretanto, no caso do polímero sintético PVA, houve uma mudança em sua morfologia, passando a se mostrar-se mais amorfo conforme adição de ácido acético.

Com relação aos valores de transmitância obtidos por UV-Vis, observamos variância de 80% a 90% na região do visível (400 a 800nm), o que pode-se considerar bons resultados de transmitância. Nos resultados de absorvância, encontramos bons resultados de absorção de luz do qual caracteriza o eletrólito pela boa transparência.

Através das medidas realizadas por AFM, percebe-se uma boa rugosidade da superfície, sendo possível a utilização para o objetivo proposto.

Nas propriedades mecânicas – Ensaio de Tração, podemos observar que o ESP à base de PVA-goma xantana (PX_9), obteve bons resultados como

flexibilidade e resistividade, suficientes para posterior aplicação em dispositivos eletrocromicos flexíveis.

Com base nestes resultados obtidos nesta pesquisa, pode-se concluir que é satisfatório a obtenção de eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVA-goma xantana para possível aplicação em dispositivos eletrocromicos flexíveis, dos quais até o momento não haviam sido estudados.

Pretende-se ainda, realizar futuras medidas de degradação térmica e estudo da temperatura de transição vítrea, para assim, obter-se maior conhecimento sobre o eletrólito e a possível aplicação comercial do mesmo.

7. Referências Bibliográficas

ABDULLAH, O.G. Influence of Barium salt on Optical behavior of PVA based Solid Polymer Electrolytes. **European Scientific Journal**, v.10, n.33, 406-417, 2014.

AHMAD KHIAR, A.S.; PUTEH, R.; AROF, A.K. Characterizations of chitosan-ammonium triflate ($\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$) complexes bt FTIR and impedance spectroscopy. **Physica. Status. Solidi**, v.203, n. 3, p. 534-543, 2006.

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.

ARANHA, I.N.; LUCAS, E.F.; Poli (Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, nº 4, p. 174-181, 2001.

AROF, A.K.; OSMAN, Z.; MORNIN, N.M.; KAMARULZAMAN, N.; IBRAHIM, Z.Z.; MUHAMAD, M.R. Chitosan-based electrolyte for secondary lithium cells. **Journal of Material Science**. v. 36, p. 791-793, 2001.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. M. **Engenharia de Materiais**. Elsevier, Vol 2, 2007.

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

BANEGAS, Rodrigo Souza. **Filmes formados por goma guar: efeito do plastificante e agente reticulante nas propriedades térmicas, mecânicas e de absorção de água**. 2008. 25 p. Dissertação (Trabalho de conclusão de curso- Bacharelado em química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

Biomaterial. **Microscopia de Força Atômica (AFM)**. Disponível em: < <http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part02.pdf> >. Acesso em 02 de abril de 2016.

BOTTON, Janine Padilha. **Líquidos iônicos como eletrólitos para reações eletroquímicas**. 2007. 164 p. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) –

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

BRANDÃO, L.V. et al. Produção de goma xantana obtida a partir do caldo de cana. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v.28(Supl.), p. 217-222, 2008.

Business Insider. **Here's Even More Evidence That Apple Could Be Working On An iWatch**. Disponível em: < <http://www.businessinsider.com/apple-iwatch-trademark-2014-4> >. Acesso em 05 de janeiro de 2016.

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

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis. **Química Nova**, v.29, n.4, p. 796-804, 2006.

CASAS, J. A.; SANTOS, V. E.; GARCIA-OCHOA, F. Xanthan gum production under several operational conditions: molecular structure and rheological properties. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 26, p. 282-291, 2000.

CEMIG. Alternativas Energéticas: uma visão CEMIG. **CEMIG**, Belo Horizonte: n. 35, ISBN: 978-85-87-929-51-8, 2012.

COTTRELL, I.W. KANG, K.S. Xanthan gum, a unique bacterial polysaccharide for food applications. **Developments in Industrial Microbiology**, v.19, p.117-131, 1978.

COTTRELL, I. W.; KANG, K. S.; KOVACS, P. Handbook of water-soluble gums and resins. **New York: Mc Graw Hill**, 1980.

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.

Universidade Federal de Pernambuco. Disponível em: < https://www.ufpe.br/propesq/images/propesq/dine/tecnologias/dispositivos_e_equipamentos/eletrolito_solido.pdf >. Acesso em 15 de março de 2016.

DONNADIEU, A.; MATER. **Science Engineer**. n.3, v. 185, p. 1989.

EPE. **Empresa de Pesquisa Energética**. Disponível em <<http://www.epe.gov.br>>. Acesso em: 5 de janeiro de 2016.

ESAKI, L. Highlights in Condensed Matter Physics and Future Prospects, Series B: Physics. **ASI Science Forum**, Vol. 285, 1990.

FARIA, L. H. G. B. **Caracterização taxonômica e produção de polissacarídeos utilizando bactérias isoladas de amostras de solo**. 2002. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2002

FLORIO, D.Z.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, p. 275-290, 2004.

FONSECA, L.M. **Produção e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Amido de Batata (*Solanum tuberosum* L.) para aplicação em embalagens de alimentos**. 2015. 127f. Tese (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2015.

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.

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

GUEGÉN, J. et al. Influence of plasticizers and treatments on the properties of films from pea proteins. **Industrial Crops and Products**, v. 7, n. 2-3, p. 149-157, 1998.

GUERRINI, M.L. et al. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 286, 2006.

GUSSO, C. **Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}**. 2008, 102f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal do Paraná.

KITHVA, P.H. et al. An organic matrix-mediated processing methodology to fabricate hydroxyapatite based nanostructured biocomposites. **Nanoscale**, v.1, p. 229-232, 2009.

IMMERGUT, E.H.; MARK, H.F. Principles of Plasticization. **In Plasticization and Plasticizer Processes; Platzer, N.; Advances in Chemistry**; American Chemical Society: Washington, DC, 1965.

Instituto Federal de Santa Catarina. Disponível em: http://www.ifsc.usp.br/~ineo/news/index.php?pos_id=1107. Acesso em 15 de janeiro de 2016.

LIMA, A.M.F. et al. Influência da adição de plastificante e do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginate de sódio. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 832-837, 2007.

LIANG, L. et al. High-performance flexible electrochromic device based on facile semiconductor-to-metal transition realized by WO₃-2H₂O ultrathin nanosheets. **Scientific Reports**, v.3, n.1936, 2013.

LOPES, L.; ANDRADE, C. T. Polímeros de origem microbiana: polissacarídeos bacterianos. **Revista de Química Industrial**, Rio de Janeiro, v.703, p.19-23, out./dez 1995.

LOPES, L.; ANDRADE, C. T.; MANO, E. B. O valor das gomas para as indústrias. **Ciência Hoje**, São Paulo, v.12, n.71, p.65-67, mar.1991.

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.

MARTEN, F.L. Vinyl alcohol polymers. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, v. 17, 1985.

MARTINHO, J.M.G. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível. **Química**, n. 52, p. 44-48, 1994.

MORAINÉ, R.A. ROGOVIN, P.; Kinetics of the xanthan fermentation. **Biotechnologic: Bioengineering**. v.15, p. 225, 1973.

MORTIMER, R. J. et al. **Materials Chemistry**, c.15, 2226, 2005.

MOREIRA, A.N. et al. Estudo da produção de biopolímeros via enzimática através da inativação e lise celular e com células viáveis de *Beijerinckia* sp. 7070. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n.2, p. 300-305, 2003.

MAUGERI, F. Em *Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos*. **Edgard Blücher**. ed. 3, 2001.

MENEZES, J.D.S. et al. Produção Biotecnológica de Goma Xantana em alguns resíduos agroindustriais, caracterização e aplicações. **Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.8, n.8, p. 1761-1776, SET-DEZ, 2012.

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.

Mundo Educação. **Polímero PVA**. Disponível em: <http://www.mundoeducacao.com/quimica/polimero-pva.htm/>. Acesso em 18 de dezembro de 2015.

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.

NETO, P. O. et al. Produção Biotecnológica do Biopolímero Goma Xantana. **SBM in Foco Revista da Sociedade Brasileira de Microbiologia**, v.4, n.15, p. 14-22, 2011.

ORENTAS, D. G. , SLONEKER, J. H. , JEANES, A . Pyruvic acid content and constituent sugars of exocellular polysaccharide from different species of the genus *Xanthomonas*. **Canadian Journal of Microbiology**, v.9, n.1, p.427-430, 1963

PASTORE, H.O. Condução Iônica e Eletrólitos Sólidos. **Chemkeys**, v.6, 2001.

PUGUAN, J. M. et al. Enhanced Ionic conductivity and optical transmissivity of functionalized ZrO₂/PVdF-HFP hybrid electrolyte for energy efficient Windows. **Elsevier- Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.137, p. 265-273, 2015.

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.

RAO, C.N.R. and GOPALAKRISHNAN J. **New Directions in Solid State Chemistry**. Cambridge University Press, London, 1989.

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.

RIOS, M.C. **Dispositivo Eletrocromico baseado no Poli(3-Metiltiofeno)**. 2007. 92f. Dissertação (Mestrado em Química – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007).

ROCHA, F.R.P.; TEIXEIRA, L.S.G. Strategies to increase sensitivity in UV-VIS spectrophotometry. **Química Nova**, v. 27, n.5, p. 807-812, 2004.

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 Paulo, 2007).

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.

SILVA, E.P. et. al. Recursos energéticos, meio ambiente e desenvolvimento. **Revista Interdisciplinar dos Centros e Núcleos da Unicamp**. v.1, n.1, p. 1-22, 2013.

SILVA, M.L.N. **Compósitos de poli(Álcool Vinílico)-PVA com hidroxissais lamelares, intercalados com corantes aniônicos Azo**. 2012. 84 f. Tese

(Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais- Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE)- Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2012.

SILVA, R. **Nanocompósitos de poliolefinas e argilas aniônica organofuncionalizada com ácido cinâmico**. 2010. 42 f. Tese (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SILVA, R. B. **Correlação estrutura/propriedade de polietileno linear de baixa densidade: influência na temperatura de selagem**. 2010, 52f. Tese (Conclusão no curso de Bacharelado em Química – Instituto de Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SILVA, V.P.R. et al. Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico. **Polímeros**, v.15, n.4, 2005.

SOUZA, D.M.; GARCIA-CRUZ, C.H. **Produção fermentativa de polissacarídeos extracelulares por bactérias**. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 25, n. 4, p. 331-340, out./dez. 2004.

STAMMEN, J.A. etc al. Mechanical properties of a novel PVA hydrogel in shear and unconfined compression. **Biomaterials**, v. 22, p.799, 2001.

SUTHERLAND, I. W. A sticky business. Microbial polysaccharides: current products and future trends. **Microbiology Today**, v. 29, p. 70-71, 2002

TAVARES, F.C. **Preparação e caracterização de Eletrólitos Sólidos Poliméricos à base de Goma Xantana**. 2015. 88 f. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais- Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais –PPGCEM)- Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

Technology Review. **Avanços em Processos de Fabricação Significam que Dispositivos Verdaderamente Flexível Estão Chegando**. Disponível em: < http://www.technologyreview.com.br/read_article.aspx?id=46057 >. Acesso em 19 de dezembro de 2015.

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.

TRAVAIN, S.A.; et al. Dispositivos Flexíveis de Monitoramento de pH e de Deflexão Mecânica à Base de Polianilina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n.4, p. 334-338, 2007.

Universidade Federal de Campinas. **Microscópio de Tunelamento com varredura (STM) e Microscópio de Força Atômica (AFM)**. Disponível em: < http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/STM_AFM.pdf >. Acesso em 25 de março de 2016.

VIEIRA, M.G.A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **Elsevier**, v. 47, p. 254-263, 2011.

VIEIRA, D. et al. **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos à base de gelatine comercial para aplicação em células solares**. 2010. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2010).

Wavetek. **Cross Linking corneano- quais as perspectivas**. Disponível em: < <http://www.wavetek.com.br/wavetek/noticias/3050/cross-linking-corneanoquais-as-perspectivas-;jsessionid=10qy9ne8pubsb> >. Acesso em 22 de março de 2016.

Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X.; Fundamentals of Semiconductors: Physical and Material Properties. **Chemical Materials**, v.15, n. 2845, 2003.

ZWEIFEL, H. **Plastics Additives Handbook**, Hanser, Munich, 2001.