Anais do III WENDEQ - Trabalho Completo
III Web Encontro Nacional de Engenharia Química
Evento Online - 17 e 21 de julho de 2023

ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS A PARTIR DE POLISSACARÍDEOS

E. K. Moraes, E. Raphael

Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, Brasil (ekdsm.geq20@uea.edu.br)

A utilização de polissacarídeos em eletrólitos poliméricos desempenha um papel crucial na busca por soluções mais eficientes e sustentáveis para dispositivos eletroquímicos. A modificação de sua matriz polimérica através de sais como o $LiClO_4$ aumentam sua condutividade iônica devido às interações polímero-sal causadas por efeitos de solvatação realizados pelo polímero. Este trabalho apresenta uma revisão sobre os principais polissacarídeos utilizados para fabricação de eletrólitos poliméricos.

Palavras-chave: Eletrólitos; Polissacarídeos; Sólidos; Íons.

INTRODUÇÃO

É indubitável que o surgimento de polímeros representa um dos alicerces do desenvolvimento humano, apresentando um espantoso crescimento desde seu surgimento (Feira, 2010). No século passado, grande parte dos estudos relacionados a polímeros foram destinados à produção de isolantes elétricos (Tavares, 2019). Um eletrólito polimérico condutor iônico é um material polimérico que exibe uma condutividade iônica significativa. Esses eletrólitos são geralmente compostos por uma matriz polimérica e uma fase dispersa de íons responsáveis pela condução iônica. Apresentam em sua estrutura um heteroátomo responsável por ceder seus pares de elétrons livres para que ocorra a solvatação dos íons inseridos como dopantes na sua matriz polimérica (Silva et al., 2005). Sabe-se que a primeira aplicação de polímeros para obtenção de eletrólitos foi relatada por Wright e colaboradores, em 1973, ao combinarem poli (óxido de etileno) (PEO) com sais de potássio e sódio. Essa combinação gerava um fenômeno chamado de coordenação entre os heteroátomos do polímero e os cátions presentes nos sais, sendo observada uma diminuição na condutividade iônica com o aumento da cristalinidade da cadeia polimérica (Wright, 1975).

Eletrólitos poliméricos (EP) são materiais promissores para incorporação em dispositivos eletroquímicos como células solares sensibilizadas (CSS), dispositivos eletrocrômicos, dispositivos de armazenamento de energia etc. (Bantang et al., 2017). O eletrólito polimérico a base de um condutor iônico consiste em um ácido (fornecedor de H^+) ou sal disperso em uma matriz polimérica, assim, fornecendo a capacidade de conduzir íons, sendo uma alternativa bastante promissora para substituição dos convencionais eletrólitos líquidos (Tavares, 2015). Seu mecanismo de condução iônica consiste basicamente na movimentação dos cátions entre os sítios de coordenação situados na cadeia polimérica ou entre cadeias adjacentes (Xue et al., 2015). Devido a isso, para ser útil como eletrólito, o polímero deve apresentar determinadas características como capacidade de solvatar íons, caráter amorfo, baixa temperatura de transição vítrea (Tg), possibilidade de formação de filmes finos, boa estabilidade eletroquímica, baixa energia de ativação (Ea), além um uma condutividade iônica mínima da ordem de 10^{-5} $S.cm^{-1}$ (Barbosa et al., 2011).

Muitas dessas características são encontradas em filmes poliméricos obtidos a partir de fontes polissacarídicas, o que tem motivado o interesse em pesquisas por esses biopolímeros, inclusive na produção de eletrólitos poliméricos, uma vez que são amplamente encontrados na natureza, provenientes assim de fontes renováveis, representando baixo custo, facilidade de preparo e processamento e apresentam grupos funcionais que podem ceder elétrons para coordenar-se aos cátions presentes nos sais, baixo impedimento estérico e baixa taxa de formação de domínios cristalinos (Vilela et al., 2019). Polissacarídeos são macromoléculas compostas por muitas unidades de monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas (Lodish et al., 2008). Eles são encontrados em todas as formas de vida e desempenham uma variedade de funções importantes, como fornecer energia, fornecer suporte estrutural e ajudar na comunicação celular (Alberts et al., 2010). Um exemplo de biopolímero amplamente encontrado na natureza é a celulose (Figura 1) (Aziz et al., 2018).

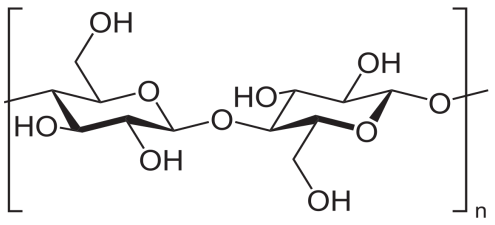


Figura 1. Estrutura da Celulose

Assim como a celulose, temos diversos outros polissacarídeos que já foram aplicados com sucesso na produção de EP, como a gelatina (Mota, 2010), o ágar (Raphael, 2010), goma xantana (Sobral, 2014) etc. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo apresentar uma revisão narrativa sobre os eletrólitos poliméricos iônicos à base de polissacarídeos, bem como ressaltar seus métodos de síntese, caracterização, propriedades obtidas, resultados e aplicações nas mais diversas áreas da ciência. Dessa forma, fornecendo dados para comunidade científica para auxiliar em produções futuras de trabalhos acadêmicos, levando em consideração as propriedades obtidas dos trabalhos abordados neste artigo de revisão.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a produção deste trabalho foram realizadas pesquisas em artigos científicos, teses de doutorados e revistas acadêmicas, de modo a analisar e comparar os métodos de síntese, o polissacarídeo utilizado e as propriedades obtidas dos EPs. Assim, o processo foi feito baseado em referências bibliográficas buscando palavras chaves em português e inglês a fim de ampliar as informações e verificar o conteúdo em escala global. Utilizando-se de bases de dados como Google Acadêmico, Scielo, Web of Science e Scopus dando preferência a artigos de relevância publicados nos últimos 20 anos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um estudo de 2020 publicado na revista ACS (Applied Materials & Interfaces) relatou a preparação de um novo tipo de EP usando uma mistura de polissacarídeos derivados da celulose e da quitosana. O estudo mostrou que os polissacarídeos podem ser usados como um agente espessante para melhorar a viscosidade do eletrólito, o que pode melhorar a capacidade da bateria (Morais et al., 2019). Além disso, a combinação de polissacarídeos pode levar a uma maior resistência mecânica do EP, o que pode prolongar a vida útil da bateria As aplicações de polissacarídeos para produção de EPs não são recentes, a literatura consultada indica aplicações desde o século XX até os dias atuais (Saliu, 2021).

Em 2000, Regiani e colaboradores realizaram um estudo com o objetivo de sintetizar EP à base de polissacarídeos a partir de hidroxietil celulose e hidroxipropil celulose (ambas comerciais) entrecruzadas com diisocianatos de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno). Os filmes preparados foram dopados utilizando $LiClO_4$ e, posteriormente, caracterizados por impedância complexa. Os resultados indicaram que a inserção do $LiClO_4$ causou um aumento de Tg. Além disso, caracterizações de condutividade e mobilidade da cadeia indicaram que os filmes sintetizados podem ser utilizados como EP. Pôde-se concluir que a Tg dos EPs sintetizados independem do isocianato e da estrutura do polissacarídeo utilizado. Também foi verificado que a utilização das cadeias derivadas da celulose parecem não influenciar no fenômeno da condução iônica do filme, apresentando como melhor valor de condutividade iônica 2,82 x 10^{-5} $S.cm^{-1}$ utilizando um proporção [NCO]/[OH] = 0,6. Logo, concluiu-se que os materiais baseados em polissacarídeos estudados no trabalho em questão, podem ser aplicados como EP (Regiani et al., 2000).

Já em 2005, Machado e colaboradores obtiveram EP a partir do processo de plastificação da hidroxietil celulose, com diferentes quantidades de glicerol e utilizando como sal o $LiCF_3SO_3$. As amostras foram preparadas na forma de filmes transparentes utilizando 48% de glicerol e uma razão de [O]/[Li] = 6. Os filmes foram posteriormente caracterizados e, através da técnica de impedância eletroquímica, foi possível obter o valor de 1,07 x 10^{-5} $S.cm^{-1}$ a 30° C. Além disso, percebeu-se a tendência de decréscimo da Tg dos filmes de hidroxietil celulose com o aumento da quantidade de glicerol utilizado. Isso ocorre devido ao aumento da cristalinidade da cadeia polimérica. Os resultados obtidos para a hidroxietil celulose plastificada indicaram que este material é bastante promissor para produção de novos EPs (Machado et al., 2005).

Além da hidroxietil e hidroxipropil celulose, alguns trabalhos como o de Costa e colaboradores, em 2006, utilizaram o amido para produção de EP com o intuito de aplicá-los em dispositivos eletrocrômicos. Os EPs preparados foram à base de amido plastificado com glicerol e utilizando os sais $LiClO_4$ e KOH. Todos os filmes foram obtidos através do processo sol-gel e depositados sobre o substrato FTO por *dip-coating*. Como resultado, através da impedância eletroquímica, obtiveram que o melhor valor de condutividade iônica (4,92 x 10^{-5} $S.cm^{-1}$ a 30° C) foi obtido do filme sintetizado com 25% de glicerina e 35% de KOH em relação à massa de amido utilizada. Observou-se que baixas percentagens de glicerol atuam diminuindo a condutividade iônica devido ao efeito denominado de antiplastificação, que acaba reduzindo o grau de liberdade da caixa polimérica quando há uma pequena quantidade de plastificante. Para mais, os resultados obtidos indicaram que filmes EPs à base de amido apresentam um resultado promissor quanto à condutividade iônica (Costa et al., 2006).

Também utilizando amido, em 2006 Raphael e colaboradores prepararam EPs à base de amido de mandioca nativo e modificado industrialmente utilizando $LiClO_4$. Os filmes foram preparados

utilizando diferentes proporções de plastificante e sal, sendo posteriormente caracterizados por impedância eletroquímica e demais análises térmicas. As caracterizações realizadas indicaram um melhor valor de condutividade iônica (1,23 x 10^{-4} S.cm^{-1} a 30° C) para o filme utilizando o amido acetilado com proporção [O]/[Li] = 8, enquanto que para o amido nativo a proporção [O]/[Li] = 12 apresentou melhor valor de condutividade iônica (8,37 x 10^{-5} S.cm^{-1}). Além disso, notou-se que os melhores resultados em relação à condutividade iônica estavam associados à menor E_a e T_g. Os valores obtidos indicam que o amido de mandioca nativo e/ou modificado apresentam uma boa capacidade de atuarem como EP (Raphael 2006).

Ainda em 2006, Rodrigues e colaboradores sintetizaram e caracterizaram hidrogéis à base de quitosana com PVA, utilizando glutaraldeído como agente de reticulação, para avaliar sua aplicação como eletrólitos poliméricos. Foram feitos diversos filmes com proporções variadas de /PVA/Quitosana. Após as caracterizações feitas por impedância eletroquímica, foi constatado que o filme EP que apresentou maior condutividade iônica (1,2 x 10^{-7} S.cm^{-1}) foi aquele com proporção PVA/Quitosana = 83/17. O objetivo do trabalho em questão foi sintetizar tais filmes para atuarem na liberação controlada de fármacos. Tendo isso em vista, o resultado de condutividade iônica obtido foi relativamente baixo quando comparado aos outros polissacarídeos utilizados em outros estudos (Rodrigues, 2006).

Também utilizando o polissacarídeo quitosana, em 2007 Danczuk e colaboradores produziram EPs a partir da plastificação da quitosana com glicerol, sorbitol e etilenoglicol, utilizando HCl como doador de prótons. Houveram também ensaios utilizando o sal $LiCF_3SO_3$. Os filmes produzidos foram posteriormente caracterizados por impedância eletroquímica. Os filmes obtidos apresentaram-se flexíveis e transparentes, apresentando um melhor valor de condução iônica (9,54 x 10^{-4} S.cm^{-1}) para o filme que utilizou-se o glicerol como agente plastificante e a concentração de HCl = 0,048 mol.L^{-1}. Já utilizando o sal $LiCF_3SO_3$ obteve-se uma condutividade iônica de 2,19 x 10^{-5} S.cm^{-1}, todos os valores obtidos na temperatura de 30° C. Foi constatado também, que ao aumentar a temperatura para 80° C obteve-se um valor de condutividade iônica da de 10^{-3} S.cm^{-1}. Todos os resultados obtidos indicam uma boa aplicabilidade da quitosana para aplicação em EPs (Danczuk, 2007).

Utilizando o amido de mandioca modificado através de eterificação, cationificação e oxidação, Sabadini e colaboradores sintetizaram EPs com o intuito de aplicá-los em dispositivos eletrocrômicos. A síntese dos filmes ocorreu utilizando o glicerol e o etilenoglicol como agentes plastificantes e tendo como sal o $LiClO_4$. O estudo em questão variou as quantidades de plastificante e do sal $LiClO_4$. As características feitas indicaram um melhor valor de condutividade iônica (1,55 x 10^{-3} S.cm^{-1}) para os filmes contendo amido catiônico plastificados com 30% de etilenoglicol e com a razão [O]/[Li] = 8. Além disso, foi observada uma variação linear entre a temperatura e o valor da condutividade iônica do filme. Todavia, essa linearidade se perde ao diminuir a concentração de $LiClO_4$. Tal trabalho apresentou resultados promissores para utilização de amido de mandioca modificado na produção de EPs (Sabadini, 2007).

Diferentemente dos trabalhos abordados até aqui, em 2010 Andrade e colaboradores realizaram a síntese de eletrólitos poliméricos géis à base de pectina comercial, plastificada com glicerol e dopada com o sal $LiClO_4$. A caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou que o filme que apresentou melhor condutividade iônica (2,94 x 10^{-3} S.cm^{-1} a 80° C e 3,08 x 10^{-4} S.cm^{-1} a 30° C) foram os constituídos por 70% de glicerol e proporção [O]/[Li] = 30. Sendo assim, os parâmetros obtidos indicam que o uso de pectina na fabricação de EP apresentam resultados promissores (Andrade, 2010).

Ainda em 2010, Mota e colaboradores utilizaram gelatina comercial de origem animal para produzir EPs com intuito de aplicá-los em células solares. Para isso, o estudo em questão sintetizou filmes à base de gelatina plastificada com glicerol, entrecruzada com formaldeído e utilizando o sal LiI/I_2. A análise de impedância eletroquímica indicou maior condutividade iônica (9,97 x 10^{-5} S.cm^{-1} em 30° C) para o filme plastificado com glicerol (125%), reticulado com formaldeído (12,5%) e com a razão LiI/I_2 = 45%. Posteriormente os EPs fabricados foram aplicados em um protótipo de célula solar, gerando uma eficiência máxima de 0,15%, indicando um baixo rendimento quando comparados com EPs já encontrados na literatura (Mota, 2010).

Um outro polissacarídeo utilizado na fabricação de EPs é o alginato de sódio. Um exemplo disso é o trabalho desenvolvido por Iwaki e colaboradores em 2010, que produziu e caracterizou EPs à base de alginato de sódio e plastificados com glicerol, com o intuito de aplicá-los em dispositivos eletroquímicos. As amostras sintetizadas tiveram como variáveis a concentração de ácido acético (CH_3COOH) e a concentração do sal $LiClO_4$. Para os filmes preparados utilizando ácido acético, o que obteve maior condutividade iônica (8,7 x 10^{-5} S.cm^{-1} e 1,15 x 10^{-3} S.cm^{-1}, para 30° C e 80° C, respectivamente) foi

o filme de alginato de sódio dopado com 0,3 mL de ácido acético. Enquanto que para os filmes preparados com $LiClO_4$, o que obteve maior condutividade iônica foi o sintetizado com 15 % em massa de $LiClO_4$ (3,1 x 10^{-4} $S.cm^{-1}$ e 1,2 x 10^{-3} $S.cm^{-1}$, para 30° C e 80° C respectivamente). Os filmes preparados demonstraram resultados promissores para aplicações em dispositivos eletroquímicos (Iwaki, 2010).

Outro exemplo de polissacarídeo que pode ser utilizado para fabricação de EPs é o ágar/agarose. Visto isso, em 2010 Raphael e colaboradores realizaram um estudo visando a síntese de EPs à base de ágar para aplicação em dispositivos eletrocrômicos. Foram realizadas modificações no ágar utilizando glicerol, formaldeído e fontes de prótons a partir do ácido acético ou de fontes de íons como o sal $LiClO_4$. Além do ágar, foram também preparadas blendas de ágar com gelatina, com quitosana e com poli(etileno dióxdo de tiofeno):poli(estireno) (PEDOT:PSS). As caracterizações realizadas indicaram que a melhor composição do EP, no que se diz respeito à condutividade iônica (8,8 x 10^{-5} $S.cm^{-1}$) foi contendo 0,5 g de ágar, 0,5 g de formaldeído, 0,2 g de $LiClO_4$, 0,3 g de glicerol e 0,3 g de PEDOT:PSS. Porém, os filmes obtidos apresentaram baixa transparência (~17%) na região do visível, não sendo indicadas para aplicações em dispositivos eletrocrômicos (Raphael, 2010).

Há ainda, estudos sobre a fabricação de eletrólitos poliméricos semi-sólidos. Um exemplo disso, é o estudo realizado por Yang e colaboradores, em 2011, que utilizaram o polissacarídeo agarose para fabricação desses eletrólitos, com o intuito de aplicá-los em dispositivos fotovoltaicos. Para tal, estudaram a influência da variação da concentração de agarose e da proporção de LiI/I_2 na condutividade iônica do polímero obtido. Através da técnica de impedância eletroquímica, foi possível obter um filme com boa condutividade iônica (3,94 x 10^{-4} $S.cm^{-1}$) utilizando 1% de agarose no eletrólito. Tais resultados indicam boa aplicabilidade da agarose para fabricação de eletrólitos poliméricos semi-sólidos (Yang et al., 2011).

Além da dopagem com determinados sais ou fontes doadoras de prótons como o ácido acético, por exemplo, há a possibilidade de incorporar nanopartículas de óxidos metálicos na matriz polimérica para incrementar a condutividade dos EPs. Um estudo de Barbosa e colaboradores, em 2013, teve como objetivo a obtenção de EP à base de ágar, com adição de nanopartículas de NiO e utilização do CH_3COOH como fonte de prótons para aplicar os EPs em dispositivos eletrocrômicos. Os filmes sem e com as nanopartículas de NiO foram caracterizados, demonstrando um valor de condutividade de 1,4 x 10^{-5} $S.cm^{-1}$ e 3,3 x 10^{-4} $S.cm^{-1}$ (ambos em 30° C), respectivamente. Além de boa condutividade iônica, os filmes preparados apresentaram boa propriedade mecânica, podendo ser utilizados em dispositivos eletrocrômicos (Barbosa, 2013).

Em 2014, Sobral e colaboradores realizaram um estudo com objetivo de produzir EP a partir do ágar, da xantana e da gelana. Foram preparadas blendas ágar-xantana com $LiClO_4$, blendas de ágar-gelana utilizando o CH_3COOH como fonte doadora de prótons e blendas de ágar-gelana utilizando o sal $LiClO_4$, além do glicerol e do formaldeído como agentes plastificante e reticulante, respectivamente. As caracterizações realizadas indicaram uma melhor condutividade iônica para as blendas de ágar-gelana (1,78% de peso em massa) dopadas com o sal de $LiClO_4$. Isso ocorreu devido a grande plasticidade da gelana aliada aos íons lítio, apresentando condutividade iônica na faixa de 3,9 a 6,8 x 10^{-5} $S.cm^{-1}$(Sobral, 2014).

Similar ao trabalho realizado por Sobral e colaboradores, em 2015, Singh e colaboradores produziram EPs a partir de uma blenda de goma gelana e *phytagel* com o intuito de aplicá-los em células solares sensibilizadas por corantes. Para isso, o sal KI foi incorporado na matriz polimérica da goma gelana em diferentes proporções. As técnicas de caracterização, tais como a impedância eletroquímica, indicaram um excelente valor de condutividade iônica (2,5 x 10^{-2} $S.cm^{-1}$) utilizando uma proporção de 60:40 de goma gelana e KI. Além disso, os dados de medição de impedância explicam claramente o papel de portadores de carga na matriz eletrolítica do biopolímero, pode ser visto que tanto o fator de concentração móvel quanto a fração de carga dissociada, que mostram a concentração de íons móveis dados, estão seguindo a tendência de condutividade. O valor de eficiência na fotoconversão obtido foi de 1,47% indicando que o dispositivo montado utilizando o EP em questão apresenta grandes perspectivas futuras (Singh et al., 2015).

Ainda em 2015, Tavares e colaboradores desenvolveram um estudo onde prepararam EPs à base de goma xantana, com o intuito de aplicá-los em dispositivos eletrocrômicos. Para preparar os EPs, foram utilizados a goma xantana, etilenoglicol como agente plastificante e glutaraldeído como agente reticulante, além do CH_3COOH como fonte doadora de prótons. Os EP foram caracterizados por impedância eletroquímica, com o intuito de determinar a condutividade iônica do filme obtido.

Os melhores resultados obtidos foram apresentados pelo EP constituído por 50 % de CH_3COOH em massa, apresentando uma condutividade iônica de 7,93 x 10^{-5} S.cm^{-1} e 7,41 x 10^{-4} S.cm^{-1} para 30° C e 80° C, respectivamente. Os valores de condutividade, bem como a transmitância do filme produzido (~80%) indicam que os EPs à base de goma xantana apresentam propriedades promissoras quanto à aplicação em dispositivos eletrocrômicos (Tavares, 2015).

Também utilizando a goma xantana, em 2016, Caldeira e colaboradores desenvolveram EPs à base de goma xantana e PVA, para o uso em dispositivos eletrocrômicos flexíveis. Foram preparados filmes à base de goma xantana, à base de PVA e à base PVA-goma xantana. Para isso, realizou-se o preparo de filmes contendo diferentes quantidades de PVA e CH_3COOH para se obter sua melhor composição. Além disso, utilizou-se o glicerol e o formaldeído como agentes plastificantes e reticulantes, respectivamente. A caracterização por impedância eletroquímica indicou um melhor valor de condutividade iônica para os eletrólitos preparados à base de xantana e à base de PVA com adição de 50% e 27% de CH_3COOH de, respectivamente, 7,93 x 10^{-5} S.cm^{-1} e 1,19 x 10^{-5} S.cm^{-1}. Já para o filme composto por PVA-goma xantana, contendo 55% de CH_3COOH, o valor obtido foi de 1,97 x 10^{-4} S.cm^{-1}, todos os filmes a 30° C. Além disso, os EPs preparados apresentaram uma transmitância de 80% no visível, mostrando ótimos resultados para aplicação de filmes de PVA-goma xantana para a aplicação em dispositivos eletrocrômicos flexíveis (Caldeira, 2016).

Em 2017, Premalatha e colaboradores desenvolveram um estudo com o polissacarídeo da semente do tamarindo (TSP) para fabricação de um biopolímero com propriedades eletroquímicas para aplicação em dispositivos armazenadores de energia. Para isso, utilizou-se diferentes concentrações de TSP, além de fazer uso do NH_4Br. Através da técnica de impedância eletroquímica obteve-se um valor de condutividade iônica de 1,58 x 10^{-3} S.cm^{-1}, utilizando a razão 1:4 de TSP:NH_4Br. Observou-se que a inserção do sal NH_4Br diminui a cristalinidade da cadeia polimérica, aumentando sua condutividade iônica. O polímero em questão foi aplicado para fabricação das baterias, apresentando uma ótima performance se comparado a outros polissacarídeos encontrados na literatura. Sendo assim, os resultados obtidos são promissores para aplicação deste EP à dispositivos eletroquímicos (Premalatha et al., 2017).

Já em 2018, Sampath e colaboradores desenvolveram um estudo com o intuito de produzir EPs à base do polissacarídeo extraído da semente do tamarindo (TSP) para aplicações eletroquímicas. Para isso, além do polissacarídeo, utilizou-se como dopante o sal de $LiClO_4$ com diferentes concentrações, além de diferentes proporções de etileno carbonato (EC) como agente plastificante. As caracterizações realizadas indicaram uma maior condutividade iônica (8,77 x 10^{-4} S.cm^{-1}) para o EP constituído por 1g de TSP e 0,45g de $LiClO_4$. Além disso, observou-se que ao incorporar 0,3% do plastificante EC obteve-se uma condutividade iônica na ordem de 1,06 x 10^{-3} S.cm^{-1}, indicando uma melhoria significativa na condutividade iônica do EP. Os resultados do trabalho em questão indicam uma boa aplicabilidade desse EP a dispositivos eletroquímicos como baterias (Sampath et al., 2018).

Em 2019, Caliman e colaboradores prepararam EPs nanocompósitos a partir da goma gelana e montmorilonita com intuito de aplicá-los em janelas eletrocrômicas. Para isso, utilizou-se o $LiClO_4$ como fonte doadora de cátions e etilenoglicol/glicerol como agente plastificante. Foram preparadas membranas a base de goma gelana dos tipos *low acyl* (CGLA) e *high acyl* (CGHA). As caracterizações por espectroscopia de impedância eletroquímica indicou que o eletrólito CGLA, utilizando o glicerol como plastificante e 0,4 g de $LiClO_4$ apresentou uma maior condutividade iônica (2,14 x 10^{-6} S.cm^{-}). O filme CGLA foi utilizado no preparo do nanocompósito polimérico através da adição de diferentes quantidades de argila montmorilonita liofilizada. Após a adição, o filme foi caracterizado, indicando um valor de condutividade iônica de 1,86 x 10^{-5} S.cm^{-1}. Apesar dos valores de condutividade iônica, o filme apresentou baixa transmitância no visível (~4%), não sendo possível aplicá-lo em janelas eletrocrômicas (Caliman, 2019).

Já em 2021, Sampath e colaboradores estudaram o impacto do $LiCF_3SO_3$ no biopolímero constituído à base de semente de tamarindo (TSP), no que se diz respeito a sua aplicabilidade em dispositivos eletroquímicos. A síntese do EP ocorreu através da dissolução do TSP em água, seguido da adição do sal $LiCF_3SO_3$ na proporção 1 g TSP: 0,45 g $LiCF_3SO_3$. Observou-se que a condutividade iônica do EP aumentou proporcionalmente à concentração do sal até certo ponto. A técnica de DRX confirmou a estrutura amorfa do EP, conferindo ao mesmo uma boa condutividade iônica. As técnicas de caracterização eletroquímica mostraram um valor ótimo de condutividade na faixa de 8,37 x 10^{-4} S.cm^{-1}, mostrando uma boa condutividade para o EP fabricado. Sendo assim, o trabalho em questão indica o potencial desses materiais como alternativas sustentáveis e eficientes para aplicações em dispositivos eletroquímicos (Sampath et al., 2021).

Os principais resultados obtidos através desta revisão bibliográfica foram dispostos na Tabela 1, exibindo o polissacarídeo utilizado, bem como sua fonte doadora de prótons e agentes plastificantes/reticulantes, quando utilizados nos trabalhos. A partir da mesma, observa-se que há uma grande quantidade de polissacarídeos que podem ser aplicados em na fabricação de EPs. Dos trabalhos abordados, a maioria faz uso de agentes plastificantes para aumentar a rigidez da cadeia polimérica, além de utilizar, em alguns casos, o agente reticulante para criar ligações covalentes entre as cadeias poliméricas adjacentes. Essas ligações cruzadas fornecem rigidez e estabilidade à matriz polimérica, conferindo-lhe propriedades físicas interessantes, como rigidez, resistência térmica e mudança na sua condutividade iônica. Além disso, observou-se que o sal mais utilizado na literatura para fabricação de EPs é o $LiClO_4$, devido à sua condutividade iônica, tamanho do cátion, solubilidade etc. Dentre os trabalhos abordados, o EP que apresentou maior condutividade iônica foi o sintetizado por Singh et al., apresentando um resultado relativamente alto quando comparado com os demais abordados nesta revisão.

Tabela 1. Polissacarídeos utilizados na produção de EPs

Autor(es)	Polissacarídeo	Fonte de Prótons	Plastificante	Reticulante	Condutividade iônica (20 a 30° C)
Singh	Gelana	KI	Não Consta	Não Consta	$2{,}50 \times 10^{-2}$ S.cm^{-1}
Andrade	Pectina	$LiClO_4$	Glicerol	Não Consta	$2{,}94 \times 10^{-3}$ S.cm^{-1}
Premalatha	TSP	NH_4Br	Não Consta	Não Consta	$1{,}58 \times 10^{-3}$ S.cm^{-1}
Sabadini	Amido	$LiClO_4$	Etilenoglicol	Não Consta	$1{,}55 \times 10^{-3}$ S.cm^{-1}
Sampath	TSP	$LiClO_4$	Etileno Carbonato	Não Consta	$1{,}06 \times 10^{-3}$ S.cm^{-1}
Danczuk	Quitosana	$LiCF_3SO_3$	Glicerol	Não Consta	$9{,}54 \times 10^{-4}$ S.cm^{-1}
Sampath	TSP	$LiCF_3SO_3$	Não Consta	Não Consta	$8{,}37 \times 10^{-4}$ S.cm^{-1}
Yang	Agarose	LiI/I_2	Não Consta	Não Consta	$3{,}94 \times 10^{-4}$ S.cm^{-1}
Iwaki	Alginato de Sódio	$LiClO_4$	Glicerol	Não Consta	$3{,}10 \times 10^{-4}$ S.cm^{-1}
Caldeira	Xantana	CH_3COOH	Glicerol	Formaldeído	$1{,}97 \times 10^{-4}$ S.cm^{-1}
Raphael	Amido	$LiClO_4$	Glicerol	Não Consta	$1{,}23 \times 10^{-4}$ S.cm^{-1}
Mota	Gelatina	LiI/I_2	Glicerol	Formaldeído	$9{,}97 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1}
Raphael	Ágar	$LiClO_4$	Glicerol	Formaldeído	$8{,}80 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1}
Tavares	Xantana	CH_3COOH	Etilenoglicol	Glutaraldeído	$7{,}93 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1}
Sobral	Ágar-Gelana	$LiClO_4$	Glicerol	Formaldeído	$6{,}80 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1}

CONCLUSÃO

Na busca por soluções mais sustentáveis e eficientes para dispositivos eletroquímicos, surge a utilização da cadeia polimérica de polissacarídeos para fabricação de EPs, o que tem gerado bastante impactos positivos. O uso desses EPs permite a obtenção de materiais com propriedades condutoras de íons, essenciais para o funcionamento adequado de dispositivos eletroquímicos, como baterias e células de combustível. Na síntese desses EPs faz-se uso de alguns componentes base como a fonte doadora de prótons e a matriz polimérica em questão. A escolha desses componentes, bem como o método de obtenção afetará diretamente nas propriedades obtidas após a síntese. Em suma, é desejável uma baixa cristalinidade, isto é, um material com caráter amorfo, uma baixa temperatura de transição vítrea e baixa energia de ativação, pois ao combinar essas propriedades obtém-se maiores valores de condutividade iônica. Através dos trabalhos abordados, observou-se a influência desses componentes base na condutividade iônica, ao variar a quantidade relativa de polissacarídeos e fonte de prótons ou íons. Através dessa revisão, foi possível oferecer dados valiosos para a comunidade científica, auxiliando em futuras produções de trabalhos acadêmicos. Ao destacar as propriedades obtidas dos estudos abordados, espera-se que esse artigo de revisão contribua para o avanço do conhecimento e o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos mais eficientes e sustentáveis em diversas áreas da ciência.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Governo do Estado do Amazonas e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pelo apoio financeiro através do Programa Amazônidas/FAPEAM, à UEA e ao laboratório ILUM pelo suporte e apoio e à organização do III WENDEQ pela oportunidade de divulgação do trabalho.

REFERÊNCIAS

ALBERTS, Bruce. Cell biology: the endless frontier. Molecular biology of the cell, v. 21, n. 22, p. 3785-3785, 2010.

ANDRADE, Juliana Ramos de. Eletrólitos poliméricos géis à base de pectina. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2010.

AZIZ, S. B., Woo, T. J., Kadir, M. F. Z., & Ahmed, H. M.. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, v. 3, n. 1, p. 1–17, 2018.

BANTANG, Jose Paolo; CAMACHO, Drexel. Gelling polysaccharide as the electrolyte matrix in a dye-sensitized solar cell. Mater. Tehnol, v. 51, p. 823-829, 2017.

BARBOSA, Carlos et al. ELETRÓLITOS SÓLIDOS À BASE DE GELATINA: CONDUTIVIDADE IÔNICA E PROPRIEDADES MECÂNICAS, 2011.

BARBOSA, Carlos Francisco Veiga. Eletrólitos poliméricos a base de agar e nanopartículas de NiO. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas, 2013.

CALDEIRA, Izabel Moraes. Síntese e Caracterização de Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Álcool Polivinílico-(PVA) e Goma Xantana. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas, 2016.

CALIMAN, Willian Robert. Preparação e estudo de eletrólitos poliméricos nanocompósitos de goma gelana e montmorilonita. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2019.

COSTA, Rodrigo Guerreiro Fontoura. Dispositivos eletrocrômicos com eletrólitos sólidos poliméricos à base de amido. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2006.

DANCZUK, Marins. Eletrólitos sólidos poliméricos à base de quitosana. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2007.

FEIRA, José Manoel Couto da. Obtenção de polieletrólito polimérico a partir da modificação química de amido de mandioca. 2010.

IWAKI, Yurika Okamoto. Eletrólitos sólidos poliméricos a base de alginato de sódio. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2010.

LODISH, Harvey et al. Molecular cell biology. Macmillan, 2008.

MACHADO, Gilmara de Oliveira; FERREIRA, H. C. A.; PAWLICKA, Agnieszka. Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes. Electrochimica Acta, v. 50, n. 19, p. 3827-3831, 2005.

MORAIS, L. C. T. et al. Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir de PAN/PVA para utilização em baterias recarregáveis de lítio. Horizonte Científico, 2019.

MOTA, Lucas Ponez da. Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos à base de gelatina comercial para aplicação em células solares. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2010.

MOTA, Lucas Ponez da. Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos à base de gelatina comercial para aplicação em células solares. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2010.

NIRMALA DEVI, G. et al. Synthesis and characterization of dextrin-based polymer electrolytes for potential applications in energy storage devices. Ionics, v. 23, p. 3377-3388, 2017.

PREMALATHA, M. et al. Incorporation of NH4Br in tamarind seed polysaccharide biopolymer and its potential use in electrochemical energy storage devices. Organic Electronics, v. 50, p. 418-425, 2017.

RAPHAEL, Ellen. Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amidos de mandioca: nativo, acetilado e oxidado-acetilado. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2006.

RAPHAEL, Ellen. Estudo de eletrólitos poliméricos à base de agar para aplicação em dispositivos eletrocrômicos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2010.

REGIANI, Anelise Maria. Eletrólitos sólidos poliméricos à base de polissacarídeos: síntese e caracterização. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2000.

ROCHA, Renata Ayres. Obtenção e caracterização de eletrólitos sólidos de céria-gadolínia. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, 2001.

RODRIGUES, Isadora Reis. Síntese e caracterização de redes poliméricas à base de quitosana com PVP e PVA para aplicação na liberação controlada de fármacos. 2006.

SABADINI, Aline Cristina. Eletrólitos poliméricos a partir de amidos de mandioca modificados (catiônico, eterificado e oxidado). Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2007.

SALIU, Oluwaseyi Damilare. Design of conductive biopolymer-based nano-architectural electrodes for energy storage applications in supercapacitors. Tese de Doutorado. University of Johannesburg, 2021.

SAMPATH KUMAR, L. et al. Synthesis and characterization of biopolymer electrolyte based on tamarind seed polysaccharide, lithium perchlorate and ethylene carbonate for electrochemical applications. Ionics, v. 25, p. 1067-1082, 2019.

SILVA, Virgínia PR; CALIMAN, Vinicius; SILVA, Glaura G. Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico. Polímeros, v. 15, p. 249-255, 2005.

SINGH, Rahul et al. Solid gellan gum polymer electrolyte for energy application. international journal of hydrogen energy, v. 40, n. 30, p. 9365-9372, 2015.

SOBRAL, Edvaldo Gonçalves. Estudo de eletrólitos poliméricos de blendas ágar-xantana e ágar-gelana:(síntese e caracterização), 2014.

SOBRAL, Edvaldo Gonçalves. Estudo de eletrólitos poliméricos de blendas ágar-xantana e ágar-gelana:(síntese e caracterização), 2014.

TAVARES, Fabiele Collovini. Desenvolvimento de eletrólito gel polimérico à base de xantana para aplicação em célula solar sensibilizada por corante de estado quase sólido. 2019.

TAVARES, Fabiele Collovini. Preparação e Caracterização de Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Goma Xantana. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas, 2015.

TAVARES, Fabiele Collovini. Preparação e Caracterização de Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Goma Xantana. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas, 2015.

VILELA, Carla et al. Conductive polysaccharides-based proton-exchange membranes for fuel cell applications: The case of bacterial cellulose and fucoidan. Carbohydrate polymers, v. 230, p. 115604, 2020.

WRIGHT, P. V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide). British Polymer Journal, v. 7, n. 5, p. 319–327, 1975.

XUE, Z., He, D., & Xie, X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. Journal of Materials Chemistry A, v. 3, n. 38, p. 19218–19253, 2015.

YANG, Ying et al. Novel agarose polymer electrolyte for quasi-solid state dye-sensitized solar cell. Journal of Power Sources, v. 196, n. 4, p. 2410-2415, 2011.