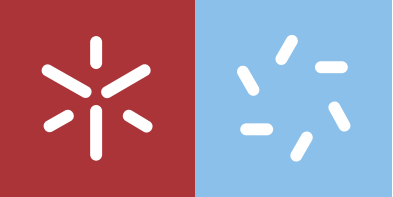




Eletrólitos de seda para desenvolvimento
dedispositivos eletroquímicos sustentáveis

Sara Silva

UMinho | 2022



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Sara Daniela Ferreira Silva

Eletrólitos de seda para desenvolvimento de
dispositivos eletroquímicos sustentáveis

janeiro de 2022



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Sara Daniela Ferreira Silva

Eletrólitos de seda para o desenvolvimento sustentável de dispositivos eletroquímicos sustentáveis

Dissertação de Mestrado

Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação do

Doutor Rui Francisco Gonçalves Pinto Fernandes Pereira

e da

Professora Doutora Maria Manuela Silva Pires Silva

I. Direitos de autor e condições de utilização do trabalho por terceiros

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações
CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

II. Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus orientadores, Doutor Rui Francisco Gonçalves Pinto Fernandes Pereira e à Professora Doutora Maria Manuela Silva Pires Silva, pelo apoio, compreensão e preocupação prestado na realização deste trabalho.

Agradeço também à Doutora Mariana Fernandes, ao Mestre Paulo Nunes e à Professora Doutora Verónica de Zea Bermudez da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro pela realização das análises de POM e AFM.

Agradeço à minha mãe pelo esforço e dedicação ao longo destes anos, tornando tudo isto possível.

Aos meus amigos que me proporcionaram momentos incríveis durante estes anos, por isso, do fundo do meu coração, agradeço-vos: Tiago Cardoso, Diana Sousa, Márcia Paulos, Cátia Lemos, Rute Coelho, Sofia Araújo, Daniela Mendes, Tiago Ribeiro, Ana Soares e Luís Mano.

Agradeço ao grupo Sonae MC e ao grupo Irmãdona Supermercados, por me ter sido dada a oportunidade de ingressar no mundo de trabalho, disponibilizando-me ferramentas para crescer enquanto pessoa e profissional.

III. Declaração de Integridade

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Eletrólitos de seda para desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos sustentáveis

IV. Resumo e Palavras Chave

Os eletrólitos poliméricos sólidos (SPEs) são constituídos por polímeros, que ao serem dopados adquirem propriedades condutoras, possíveis de serem aplicados numa ampla variedade de dispositivos eletroquímicos, como sensores, baterias ou janelas inteligentes. Estes sistemas oferecem várias características atrativas, nomeadamente boas propriedades eletroquímicas, baixo custo, alta segurança, redução de problemas associados às questões ambientais, eliminação de problemas associados a fuga de eletrólitos e boa flexibilidade. Para além disso o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos naturais tem sido explorado para substituir os eletrólitos poliméricos sintéticos, de modo a combater problemas ambientais e apelar a uma maior sustentabilidade.

O âmbito desta dissertação consiste na síntese de eletrólitos poliméricos de base natural, usando como biopolímero a fibroína de seda. Para a preparação destes SPEs, a matriz biopolimérica foi dopada com glicerol, dimetilsulfóxido (DMSO) e bis(trifluorometoxisulfonil)imida de lítio (LiTFSI). Os eletrólitos poliméricos preparados foram caracterizados recorrendo a diversas técnicas, tais como: calorimetria diferencial de varrimento (DSC), espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis), espectroscopia de impedância complexa, microscopia de força atômica (AFM), microscopia ótica polarizada (POM) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A utilização de glicerol e de DMSO, bem como a otimização da concentração de LiTFSI na síntese, permitiu a preparação de materiais com características promissoras para a sua utilização como eletrólitos poliméricos. Os materiais preparados apresentam uma excelente condutividade iónica (atingindo em algumas amostras valores superiores a $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), bem como características térmicas e morfológicas adequadas para a sua utilização em dispositivos eletroquímicos, tais como baterias ou dispositivos electrocrómicos.

Palavras chave: dispositivos eletroquímicos, eletrólitos poliméricos sólidos, fibroína de seda, materiais naturais, sustentabilidade.

Silk electrolytes for the development of sustainable electrochemical devices

V. Abstract and Keywords

Solid polymer electrolytes (SPEs) are formed by polymers, when doped, acquire conductive properties, that can be applied in a wide variety of electrochemical devices, such as sensors, batteries, or smart windows. These systems offer several attractive features, in particular, good electrochemical properties, low cost, high safety, reduction of problems associated with environmental issues, elimination of electrolyte leakage problems, and good flexibility. Besides that, the development of natural polymer electrolytes is being explored to replace synthetic polymer electrolytes, surpassing environmental issues and raising awareness for sustainability.

The aim of this dissertation consists in the synthesis of natural polymer electrolytes, using silk fibroin as biopolymer. For the preparation of these polymer electrolytes, the biopolymeric matrix was doped with glycerol, dimethyl sulfoxide (DMSO), and lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide (LiTFSI). The solid polymer electrolytes were characterized by several techniques, such as: differential scanning calorimetry (DSC), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), complex impedance spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), polarized optical microscopy (POM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

The use of glycerol and DMSO, as well as the optimization of the concentration of LiTFSI in the synthesis, allowed the preparation of materials with promising characteristics for its use as polymeric electrolytes. The prepared materials have excellent ionic conductivity (in some samples reaching values greater than $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), as well as thermal and morphological characteristics suitable for their use in electrochemical devices, such as batteries or electrochromic devices.

Keywords: electrochemical devices, natural materials, silk fibroin, solid polymer electrolytes, sustainability.

VI. Índice geral

I.	Direitos de autor e condições de utilização do trabalho por terceiros.....	IV
II.	Agradecimentos.....	V
III.	Declaração de Integridade	VI
IV.	Resumo e Palavras Chave.....	VII
V.	Abstract and Keywords	VIII
VI.	Índice geral	IX
VII.	Lista de abreviaturas e siglas	XI
VIII.	Índice de figuras.....	XII
IX.	Índice de tabelas	XIII
1.	Introdução.....	1
1.1.	Eletrólitos poliméricos sólidos	1
1.1.1.	O que são e as suas características.....	1
1.1.2.	Dopantes para eletrólitos poliméricos	2
1.1.2.1	Plasticizantes.....	2
1.1.2.2	Sais	3
1.1.3.	Aplicações.....	4
1.1.4.	Eletrólitos poliméricos sintéticos	6
1.1.5.	Eletrólitos poliméricos naturais	7
1.2.	Fibroína de seda.....	8
1.2.1.	História e composição da seda	8
1.2.2.	Aplicações.....	10
1.3.	Objetivo do trabalho.....	11
2.	Parte Experimental	12
2.1.	Materiais e reagentes.....	12
2.2.	Degoma e preparação da solução de fibroína	12
2.3.	Preparação de SPEs de seda	13
2.4.	Caraterização dos SPEs de seda	14

2.4.1.	Espetroscopia de impedância complexa.....	14
2.4.2.	Calorimetria diferencial de varrimento.....	15
2.4.3.	Espetroscopia de ultravioleta-visível	16
2.4.4.	Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	16
2.4.5.	Microscopia de força atômica	17
2.4.6.	Microscopia ótica polarizada.....	18
3.	Resultados e discussão.....	19
3.1.	Caraterização ótica e morfológica.....	20
3.1.1.	Espetroscopia de ultravioleta-visível	20
3.1.2.	Microscopia de força atômica	21
3.1.3.	Microscopia ótica polarizada.....	22
3.2.	Caraterização físico-química.....	23
3.2.1.	Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	23
3.3.	Caraterização eletroquímica	26
3.3.1.	Espetroscopia de impedância complexa.....	26
3.4.	Caraterização térmica	27
3.4.1.	Calorimetria diferencial de varrimento.....	27
4.	Conclusão	29
5.	Bibliografia	31
6.	Anexos	36

VII. Lista de abreviaturas e siglas

- AFM** – Microscopia de força atômica (do inglês “atomic force microscopy”)
- Asp** – Ácido aspártico
- ATR** – Reflexão total atenuada (do inglês “attenuated total reflectance”)
- DSC** – Calorimetria diferencial de varrimento (do inglês “diferencial scanning calorimetry”)
- DMSO** – Dimetilsulfóxido
- FTIR** – Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês “Fourier transform infrared spectroscopy”)
- G** – Glicerol
- ITO** – Óxido de índio e estanho (do inglês “indium-tin oxide”)
- LiBs** – Baterias de íons de lítio (do inglês “lithium-ion batteries”)
- LiTFSI** – Bis(trifluorometoxisulfonil)imida de lítio (do inglês “lithium bis-trifluoromethanesulfonimide”)
- NIR** – Espetroscopia de infravermelho próximo (do inglês “near-infrared spectroscopy”)
- PEO** – Poli(óxido de etileno) (do inglês “poly(ethylene) oxide”)
- PE** – Eletrólito polimérico (do inglês “polymer electrolyte”)
- POM** – Microscopia ótica polarizada (do inglês “polarized optical microscopy”)
- Ser** – Serina
- SF** – Fibroína de seda (do inglês “silk fibroin”)
- SPEs** – Eletrólitos poliméricos sólidos (do inglês “solid polymer electrolytes”)
- SS** – Sericina (do inglês “sericin”)
- T_g** – Temperatura de transição vítrea

VIII. Índice de figuras

Figura 1. Estrutura química do bis(trifluorometoxisulfonyl)imida de lítio.	3
Figura 2. Representação esquemática da constituição de um ECD. Adaptado de [8].	5
Figura 3. Esquema representativo da atuação de um dispositivo eletrocromico aplicado em janelas que permitem a modelação da radiação que entra num edifício: a) modelo em camadas de um dispositivo eletrocromico, b) janela inteligente em modo claro (descolorido), c) janela inteligente em modo escuro (colorido). Adaptado de [23].	6
Figura 4. Reação de síntese do PEO. Retirado de [9].	6
Figura 5. Representação da estrutura molecular do PEO. Retirado de [9].	7
Figura 6. Fotografia de casulos de bicho-da-seda.	8
Figura 7. Imagem de SEM onde é possível distinguir a constituição de um fio da seda (as cores foram editadas digitalmente para se distinguir a sericina e a fibroína). Adaptado de [33].	9
Figura 8. Fotografia das fibras de fibroína de seda obtidas após a degoma de casulos de bichos-da-seda.	13
Figura 9. Fotografia de um filme de SF (a) e do eletrólito SF@GD@Li _{90%} (b).	19
Figura 10. Espectros de UV-Vis dos eletrólitos à base de SF na região de 200-800 nm.	21
Figura 11. Imagem de AFM em 3D e rugosidade média (R_a) dos PEs preparados.	22
Figura 12. Imagens de microscopia ótica de luz polarizada dos PEs preparados.	23
Figura 13. (a) Espectros de ATR/FITR obtidos para os eletrólitos de seda na gama espectral entre 4000 e 450 cm^{-1} , (b) entre 1750 e 1450 cm^{-1} – zona característica da banda amida I e amida II (β : folhas β ; R: cadeias aleatórias; SC: cadeias laterais) e (c) 800 e 730 cm^{-1} - útil para identificação de associação iónica.	25
Figura 14. Variação da condutividade em função da temperatura dos eletrólitos à base de SF.	27
Figura 15. Termogramas de eletrólitos à base de SF.	28

IX.Índice de tabelas

Tabela 1. Composição detalhada dos eletrólitos preparados. 14

Tabela A1. Dados referentes à análise dos termogramas de DSC obtidos para os eletrólitos preparados. 36

1. Introdução

1.1. Eletrólitos poliméricos sólidos

1.1.1. O que são e as suas características

Um eletrólito é uma substância que dissociada origina iões positivos e negativos tornando-se assim um condutor de eletricidade [1]. Os eletrólitos podem ser apresentados no estado sólido ou no estado líquido. Os eletrólitos líquidos, consistem em soluções de sais dissolvidos em solventes orgânicos. Apesar do bom comportamento em termos de condutividade iónica, os eletrólitos líquidos tendem a ser bastante reativos para com os elétrodos dos dispositivos eletroquímicos em que sejam aplicados, reduzindo o número de ciclos da célula, diminuindo o tempo de vida útil e aumentando riscos em termos de segurança. Para além disto, a utilização de um eletrólito líquido implica usualmente elevados custos de produção, por ser necessário garantir uma arquitetura adequada à prevenção de derrames potencialmente agressivos para aparelhos e utilizadores, e de eventuais contatos internos [2].

O termo eletrólito polimérico sólido (SPE) tem sido utilizado desde 1978, para designar uma classe de materiais sólidos condutores [3]. Nas últimas décadas, tem-se assistido a um esforço para desenvolver novos SPEs, principalmente devido às suas potenciais aplicações na área da energia [4]. Estes apresentam a vantagem em relação aos eletrólitos líquidos, de terem excelentes propriedades mecânicas, uma grande estabilidade eletroquímica, facilidade no fabrico de filmes de tamanhos e espessuras personalizadas, promovem interações que reforçam o contacto elétrodo/eletrólito e podem operar a temperaturas mais elevadas [5,6]. Além disso, a sua utilização promove a segurança, pois evitam-se alguns problemas, tais como o derrame dos eletrólitos líquidos, curto-circuito interno, uso de solventes corrosivos e produção de gases nocivos [4]. Contudo, apresentam alguns problemas tais como a baixa condutividade iónica e o fraco contacto interfacial entre o elétrodo e o eletrólito [7].

Os SPEs são usualmente compostos por um sal iónico dissociado numa matriz de um polímero [8]. A formação de um SPE com excelentes propriedades mecânicas, eletroquímicas e térmicas depende de fatores como [9]:

- os grupos polares ou átomos com pares de eletrões disponíveis (por exemplo -O, -NH, -CN, etc), que colocados ao longo da cadeia polimérica são capazes de coordenar os catiões dos sais adicionados;
- a distância entre os grupos de coordenação permitirem a maximização da interação polímero-

catião;

- a utilização de sais de baixa energia de reticulação.

Apesar do seu potencial os SPEs sofrem uma série de inconvenientes que atrasam a sua aplicação em dispositivos comerciais. Em particular, apresentam uma tendência para se cristalizarem e as espécies iónicas tendem a aglomerarem-se para concentrações de sais elevadas. Consequentemente, exibem usualmente uma condutividade iónica 100 a 1000 vezes inferiores às exibidas pelos eletrólitos líquidos [8].

1.1.2. Dopantes para eletrólitos poliméricos

A condutividade iónica é a propriedade mais importante dos SPEs, e, esta pode decorrer maioritariamente na sua fase amorfa. Na fase cristalina os iões têm pouca mobilidade, o que resulta numa baixa condutividade. À temperatura ambiente os SPEs apresentam tipicamente condutividades entre 10^{-8} e 10^{-5} S cm⁻¹ [10]. Uma forma para melhorar a condutividade dos SPEs é através da adição de sais, os quais também podem alterar as propriedades, por exemplo óticas e térmicas do eletrólito [7,11].

1.1.2.1. Plasticizantes

O processo de plasticização promove a melhoria da condutividade iónica dos SPEs e melhora o contacto entre os elétrodos e o eletrólito [12]. Uma das funções do uso de plasticizantes é a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g), que por sua vez origina o aumento do movimento molecular, resultando num aumento de condutividade [13]. A plasticização é o processo utilizado para a criação de volume livre. A presença de um plasticizante faz reduzir as forças atrativas na cadeia do polímero, o que faz com que o SPE seja mais flexível, quando comparado com um SPE sem plasticizante, que é mais rijo [14]. Geralmente, são utilizados plasticizantes de baixo peso molecular, de elevada polaridade e elevada constante dielétrica [7,11]. Nesta dissertação foram utilizados dois plasticizantes: glicerol (G) e o dimetilsulfoxido (DMSO). O G exibe uma constante dielétrica elevada ($\epsilon_{20^\circ\text{C}} = 42,5$) permitindo o aumento da dissociação do sal e diminuindo as interações polímero-polímero. Promove também uma melhoria nas propriedades mecânicas e o aumento da transparência dos eletrólitos poliméricos [14,15]. O DMSO apresenta baixa viscosidade e volatilidade, bem como alta resistência a reações redox. Exibe uma constante dielétrica elevada ($\epsilon_{20^\circ\text{C}} = 46,68$), momento dipolar ($\mu_{25^\circ\text{C}} = 4,1$ D), e índice de polaridade (10,2) que permitem o aumento da condutividade iónica [16]. A principal vantagem da utilização dos

plasticizantes consiste na facilidade de transformação em membranas transparentes com boa aderência às superfícies de vidro e metal [17].

1.1.2.2. Sais

A obtenção de uma elevada condutividade iônica à temperatura ambiente, uma boa resistência mecânica e boas propriedades térmicas são os principais objetivos no desenvolvimento de SPEs eficientes. Como já foi referido anteriormente, a condutividade iônica dos SPEs ocorre maioritariamente na sua fase amorfa, pelo que esta pode ser obtida pela adição de sais à matriz polimérica, aumentando assim a condutividade devido ao aumento de espécies carregadas [18]. No entanto, o uso de uma quantidade excessiva de sal pode originar um efeito oposto, levando à diminuição da condutividade [19]. Na escolha do sal é preciso ter em atenção algumas características do mesmo. O ideal é que este tenha uma baixa energia de dissociação, que o tamanho do anião seja grande e o do catião pequeno [17]. São utilizados diferentes sais para o desenvolvimento de SPEs. Em geral, os sais com um catião altamente polarizador e um grande anião, com uma carga bem deslocalizada, e uma baixa energia são os mais adequados para utilização num SPE. Os sais mais utilizados são os de lítio, tais como perclorato de lítio (LiClO_4), bis(trifluorometoxisulfonil)imida de lítio (LiTFSI), tetrafluoroborato de lítio (LiBF_4), hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6), ou hexafluoroarsenato de lítio (V) (LiAsF_6) [8].

O LiTFSI , com estrutura química representada na Figura 1, é um dos sais mais utilizados como dopante de SPEs, devido à sua baixa energia de dissociação. A baixa energia de dissociação facilita a solvatação do Li pelo polímero e a carga negativa desloca-se sobre os átomos de nitrogénio e oxigénio, o que reduz a tendência de emparelhamento iónico e contribui para a melhoria da condutividade iónica. Além disso, devido à sua forma e flexibilidade interna, o anião TFSI^- tem um efeito plasticizante e reduz a cristalinidade dos eletrólitos, conduzindo à diminuição dos valores de T_g [17].

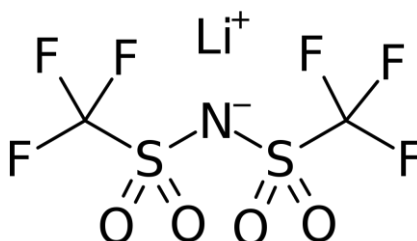


Figura 1. Estrutura química do bis(trifluorometoxisulfonil)imida de lítio.

1.1.3. Aplicações

Os SPEs são uma classe de materiais condutores de iões passíveis de serem aplicados numa vasta variedade de dispositivos eletroquímicos [9]. Os SPEs desempenham funções como condutor iónico e separador [8]. As propriedades químicas, mecânicas e eletroquímicas dos SPEs possibilitam a sua aplicação em janelas inteligentes, baterias e sensores. Estes eletrólitos devem apresentar elevada durabilidade e baixo custo [4].

Neste subcapítulo é mencionado uma das várias aplicações dos SPEs, como por exemplo, num dispositivo electrocrómico. Num edifício, a fachada de vidro permite a entrada ou saída de fluxo de energia, implicando o uso de sistemas de arrefecimento ou aquecimento para a criação de um ambiente confortável, provocando um gasto de energia acrescido. Para a resolução deste problema tem sido proposto a utilização de vidros que incorporam a mais recente tecnologia electrocrómica e que permitem modular a transmissão de energia solar e de luz visível [21]. Assim, a tecnologia das janelas tem vindo a progredir, através da regulação da radiação solar através das propriedades transmissivas óticas. Estas propriedades das janelas são modeladas por possuírem na sua constituição dispositivos electrocrómicos [22]. Um material electrocromático mostra alterações de cor reversíveis quando uma diferença de potencial é aplicada, ou seja, uma variação visível e reversível das propriedades óticas, designadamente a transmissão da luz e/ou reflexão é exibida por intermédio de uma reação eletroquímica de oxidação-redução. Como exemplificado na Figura 2, um dispositivo electrocrómico é uma célula eletroquímica composta por multicamadas: um substrato de vidro, um óxido condutor transparente que geralmente é o óxido de índio e estanho (ITO), um revestimento electrocrómico, por exemplo o óxido de tungsténio (WO_3) ou óxido de nióbio (Nb_2O_5), um eletrólito e um contra eléctrodo responsável pelo armazenamento de iões que pode ser o óxido de cério dopado com óxido de titânio ($\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$), e por fim, novamente um óxido condutor transparente e um substrato de vidro [8].

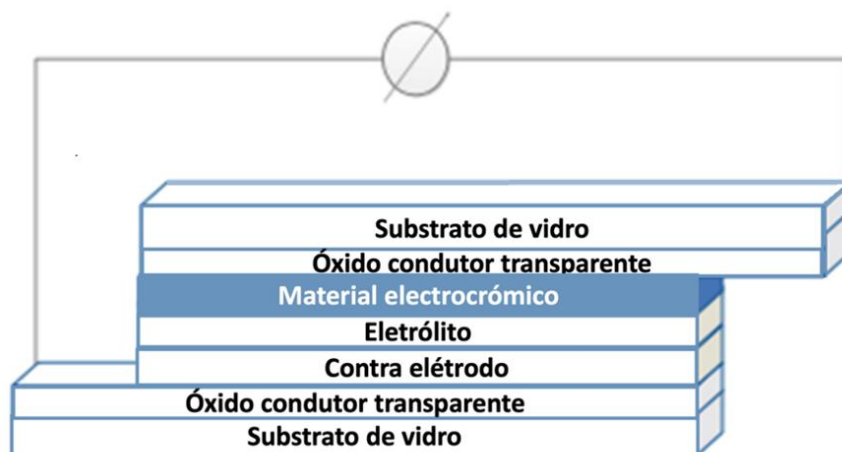


Figura 2. Representação esquemática da constituição de um ECD. Adaptado de [8].

A composição e configuração estrutural influênciam as propriedades elétricas, térmicas e óticas destes dispositivos, pelo que os elétrodos e eletrólitos têm determinados requisitos a cumprir, tais como serem transparentes à luz visível, apresentarem estabilidade eletroquímica aquando da aplicação de uma diferença de potencial, durabilidade aproximada de 30 anos de vida e alto contraste electrocrómico entre o estado colorido e descolorido [23]. O sobreaquecimento no interior de edifícios deve-se muitas vezes ao facto da absorção da luz solar pelos materiais de construção e à passagem de radiação infravermelha (IV) através das janelas. Para combater esse aquecimento utiliza-se sistemas de arrefecimento artificial, tendo como desvantagem a contribuição para a degradação climática do planeta [24]. Como alternativa a estes sistemas surge o uso de janelas inteligentes, uma vez que estas conseguem controlar a entrada de iluminação e quantidade de calor solar, resultando numa redução do consumo de eletricidade nos sistemas de aquecimento e refrigeração e consequentemente na diminuição na libertação de gases de efeito de estufa [23]. A localização geográfica do edifício, as estações do ano e os fusos horários são considerações a ter no controlo da transmitância da luz solar visível. Cerca de 60 % da energia solar corresponde ao espectro de ultravioleta (UV) e infravermelho próximo (NIR), dos quais 50 % é referente à região NIR. Contudo, existem certos pressupostos que as janelas devem obedecer, como por exemplo, estarmos perante um clima frio as janelas devem permitir a entrada de radiação de qualquer comprimento de onda a partir do exterior, exceto a radiação (UV) e a partir do interior deve refletir a radiação, assim as janelas apresentam uma transmitância solar visível superior a 70%. Em contraste, as janelas de climas quentes, devem refletir radiação NIR e UV, permitir a entrada de luz visível e serem completamente transparentes à radiação NIR a partir do interior. Neste caso as janelas têm que apresentar uma transmitância solar visível superior a 60% [23]. Em suma, o controlo da energia solar

sem alteração da transparência visível da janela é importante para a saúde humana [24]. Na Figura 3, temos a representação exemplificativa do esquema em camadas de uma janela em funcionamento no seu modo claro (descolorido) e escuro (colorido).

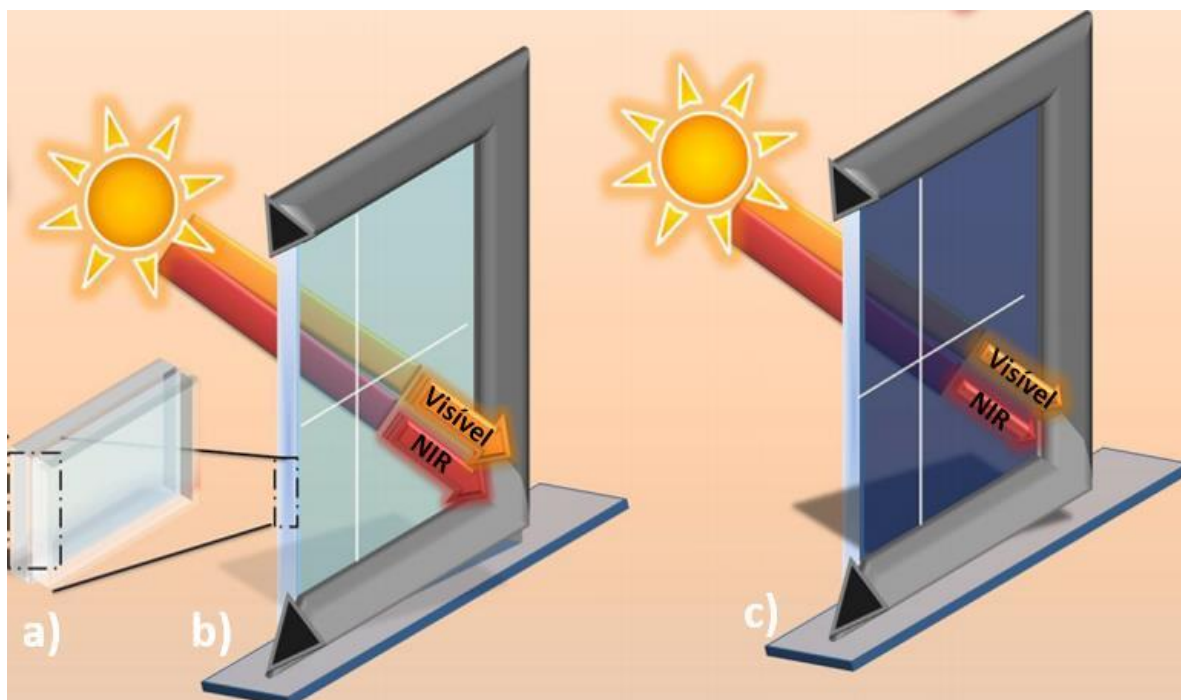


Figura 3. Esquema representativo da atuação de um dispositivo eletocrômico aplicado em janelas que permitem a modelação da radiação que entra num edifício: a) modelo em camadas de um dispositivo eletocrômico, b) janela inteligente em modo claro (descolorido), c) janela inteligente em modo escuro (colorido). Adaptado de [23].

1.1.4. Eletrólitos poliméricos sintéticos

Para a síntese de SPEs, o poli(óxido de etileno) (PEO), um polímero sintético, tem sido utilizado devido à sua capacidade de solvatação em relação a sais [8]. O PEO é um polímero linear de elevada massa molecular ($M \approx 5 \times 10^6$ g/mol) pertencente à classe dos poliésteres. Este é obtido por polimerização catalítica, através da abertura do anel de oxido de etileno, tal como representado na Figura 4.

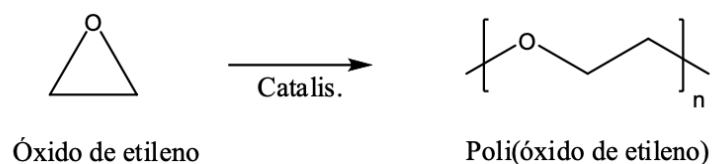


Figura 4. Reação de síntese do PEO. Retirado de [9].

Quanto á estrutura molecular, representada na Figura 5, o PEO é constituído por sete unidade de oxido de etileno. O facto de possuir ligações C-O, e o oxigénio ser um átomo com pares de eletrões disponíveis, tornam-se bons dadores de eletrões e excelentes coordenadores de catiões. Por esta razão, é possível solubilizar neste polímero um elevado número de sais, possibilitando obter SPEs com elevada estabilidade química e eletroquímica [9].

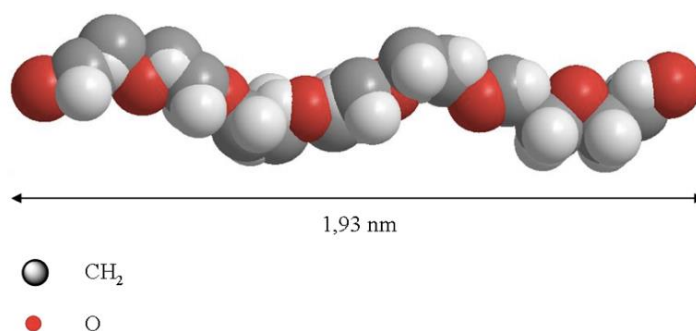


Figura 5. Representação da estrutura molecular do PEO. Retirado de [9].

Este polímero apresenta desvantagens na sua aplicação prática em dispositivos, nomeadamente a sua tendência para cristalizar. Para combater esta desvantagem e acoplar a isso a preocupação com os problemas ambientais gerados pela utilização de polímeros sintéticos, tem sido proposto como alternativa a utilização de polímeros de base natural [8].

1.1.5. Eletrólitos poliméricos naturais

Para a síntese dos eletrólitos poliméricos, os biopolímeros são fortes candidatos para substituir os polímeros sintéticos, uma vez que, estes últimos, são produzidos por fontes não renováveis, sendo assim mais dispendiosos e insolúveis em água [5]. Os biopolímeros são polímeros naturais provenientes de células de organismos vivos, como as árvores, plantas ou microrganismos [25]. Os polissacarídeos e as proteínas são alguns dos candidatos a serem usados como polímeros naturais devido à sua abundância no ambiente, ao seu baixo custo, não são tóxicos, são biodegradáveis e são na grande maioria biocompatíveis. Estes tipos de polímeros são já correntemente utilizados na indústria cosmética, farmacêutica e alimentar [26].

Polímeros naturais tais como o quitosano [27], os derivados de celulose [28], o amido [29], o ágar [30], a gelatina [31], ou de fibroína de seda [32], têm demonstrado excelentes desempenhos como matrizes de eletrólitos poliméricos, apresentando materiais com boa condutividade iónica, boa estabilidade térmica e estabilidade eletroquímica adequada à sua aplicação prática [33].

1.2. Fibroína de seda

1.2.1. História e composição da seda

As sedas são produzidas por diversos artrópodes, como por exemplo, bichos-da-seda, aranhas, escorpiões, ácaros, abelhas e moscas. A seda mais produzida e utilizada é a obtida através dos casulos (Figura 6) do bicho-da-seda do tipo *Bombyx mori*. A utilização destes casulos para a produção de materiais de seda tem mais de 5000 anos de tradição na indústria têxtil [16].



Figura 6. Fotografia de casulos de bicho-da-seda.

O fio de seda produzidos pelos bicho-da-seda são basicamente compostos por um núcleo de uma proteína estrutural, denominada fibroína (SF) e que é insolúvel em água, encontrando-se revestida por uma outra proteína (solúvel em água) e denominada sericina (SS) (Figura 7).

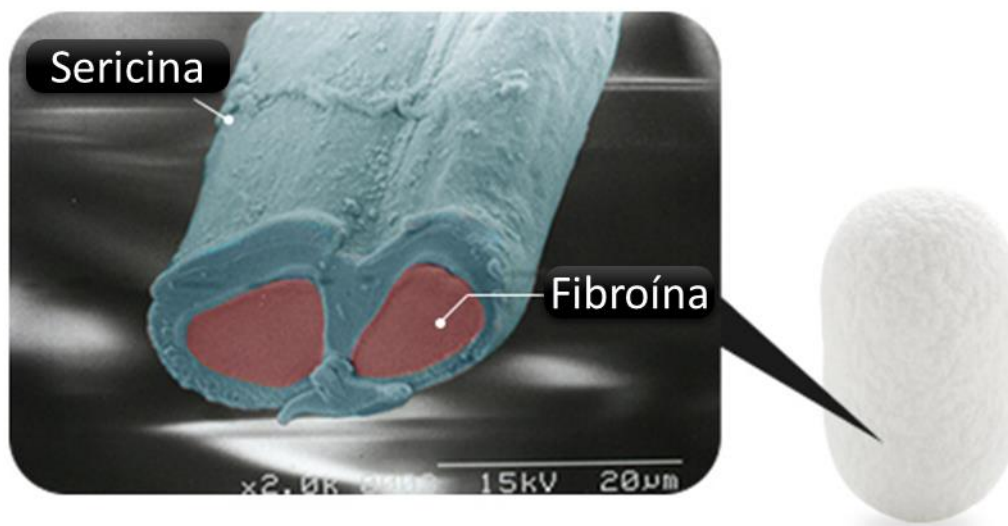


Figura 7. Imagem de SEM onde é possível distinguir a constituição de um fio da seda (as cores foram editadas digitalmente para se distinguir a sericina e a fibroína). Adaptado de [33].

As fibras de seda são compostas por 25-30 % de SS e 75-70 % de SF que, com várias camadas, originam a formação dos casulos dos bichos-da-seda. A SS garante a coesão do casulo funcionando como uma “cola” e fixando o conjunto dos fios de seda. A SS é uma proteína macromolecular pois o seu peso molecular abrange cerca de 10 a 300 kDa e é composta por diferentes aminoácidos, a maioria dos quais, grupos laterais altamente polares como, grupos hidroxilo, carboxilo e grupos amina. Os aminoácidos, serina (Ser) e ácido aspártico (Asp), constituem cerca de 33,4 e 16,7 % de sericina, respetivamente [32]. Tal como referido, a SF é a proteína estrutural dos fios de seda e apresenta um elevado peso molecular (200-350 kDa), contendo mais de 5000 aminoácidos [16]. A SF organiza-se apresentando domínios hidrofóbicos modulares, volumosos e repetitivos, interrompidos por pequenos grupos hidrofílicos. Esses domínios estão ligados entre si para gerar pesos moleculares elevados [32].

A SF é composta por cadeias pesadas e cadeias leves (H-fibroína e L-fibroína), ligadas entre si por uma ligação de bissulfeto no terminal C dessas subunidades [34–36]. Além dos dois tipos de cadeias apresentados, a proteína pode também incluir uma glicoproteína designada por P25 (peso molecular 25 kDa). Essa glicoproteína não está ligada por ligações covalentes às cadeias referidas anteriormente [37]. As propriedades hidrofóbicas da cadeia H-fibroína originam a sua tendência para formar folhas β . Estas folhas são altamente cristalinas, estabelecendo uma forte ligação entre proteínas, através de ligações intramoleculares e intermoleculares, ligações de hidrogénio e interações Van der Waals [38,39]. Este tipo

de conformação está diretamente associado às excelentes propriedades mecânicas que a seda usualmente exibe.

1.2.2. Aplicações

A seda tem sido utilizada como biomaterial, e uma das aplicações mais antigas como biomaterial é como suturas, mesmo após a substituição da maioria dos materiais naturais (algodão, linho e tripa de animal), por nylon ou polímeros degradáveis. Neste momento, as suturas de seda são utilizadas principalmente em cirurgia ocular e labial e algumas feridas cutâneas, devido às excelentes propriedades de manuseamento [32]. A biocompatibilidade é um requisito fundamental dos biomateriais. A heterogeneidade de um biomaterial baseado em seda é uma limitação crucial para as suas aplicações no corpo humano. Assim a seda é considerada como um material biocompatível essencial [32]. A aplicação de SF, foi nos últimos anos alargada a várias áreas de alta tecnologia com uma gama alargada de potencialidades. Novas aplicações foram propostas para a utilização de SF em dispositivos eletrocrômicos e baterias [16]. A elevada transparência, biocompatibilidade ou biodegradabilidade, são propriedades apelativas para a aplicação da seda em eletrólitos. Além disso, a evaporação controlada da água numa solução de SF promove a organização das cadeias de proteína, originando a formação de filmes de seda com espessura controlada e totalmente transparentes [16].

A seda atraiu a atenção também devido às atuais preocupações de sustentabilidade evitando assim procedimentos químicos. Assim propuseram recentemente a utilização de casulos de bicho-da-seda como separadores de baterias, pois são uma inspiração biológica, com maior sustentabilidade e segurança. Assim os casulos são uma alternativa para as poliolefinas, pois oferecem alto grau de porosidade, boa resistência mecânica, entre outras [40]. Usualmente, as poliolefinas são utilizadas como separadores, as quais oferecem má compatibilidade com eletrólitos líquidos, sofrem encolhimentos térmicos graves acima dos 100 °C (devido aos seus baixos pontos de fusão) e possuem baixa porosidade. A procura por separadores duráveis, confiáveis e seguros, gerados por processos rentáveis e que combinem uma elevada condutividade iónica e uma excelente estabilidade térmica, é obrigatório. Para otimizar a tecnologia dos separadores podemos recorrer à natureza. Os polímeros naturais com estruturas hierárquicas de vários graus são particularmente atrativos, porque são renováveis, biocompatíveis, biodegradáveis, e de baixo custo [40].

Como exemplo temos a utilização de baterias de íões de lítio (LIBs) que têm um impacto na nossa sociedade, pois são utilizadas em *smartphones*, computadores portáteis, *tablets*, *pacemakers* e carros. Um dos componentes principais das LIBs é o separador, que consiste numa barreira física

colocada entre o cátodo e ânodo, que garante o isolamento elétrico, impedindo curtos-circuitos e permitindo o transporte de íões [40].

1.3. Objetivo do trabalho

Tendo em vista as propriedades da fibroína de seda e o interesse em estudar a sua aplicação em dispositivos eletroquímicos sustentáveis, este trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização de eletrólitos poliméricos sólidos baseados em fibroína, estudando o efeito da adição de plasticizantes (glicerol e DMSO), bem como de um sal de lítio (LiTFSI). Espera-se que a caracterização destes SPEs permita aferir acerca da sua potencial aplicação em dispositivos eletroquímicos.

2. Parte Experimental

2.1. Materiais e reagentes

Os casulos de bicho-da-seda foram fornecidos pela APPACDM de Castelo Branco (Portugal). Os reagentes utilizados foram o carbonato de sódio (99,5 %, Na_2CO_3 , Sigma – Aldrich), o brometo de lítio (99 %, LiBr , Sigma - Aldrich), o glicerol (99,5 %, Himedia), o dimetilsulfoxido (DMSO, 99,9 %, Fisher Scientific) e por fim o bis(trifluorometoxisulfonyl)imida de lítio (LiTFSI , 99,95 %, Sigma – Aldrich). As cassetes de diálise Slide-A-Lyzer 3.5K foram adquiridas à Thermo Fisher Scientific. As pesagens foram realizadas recorrendo a uma balança analítica da marca Mettler Toledo, modelo AT261. Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água ultrapura (Milli-Q).

2.2. Degoma e preparação da solução de fibroína

Para a obtenção da fibroína de seda, a partir dos casulos de bicho-da-seda, é necessário previamente submeter os casulos a um processo de remoção da sericina (denominado degoma). Para tal, os casulos foram inicialmente limpos e cortados em fragmentos mais pequenos e fervidos numa solução Na_2CO_3 $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, durante 30 min. As fibras obtidas foram enxaguadas várias vezes com água destilada, espremidas para remoção do excesso de água e finalmente secas numa estufa durante a noite a 60°C . As fibras obtidas (Figura 8) foram dissolvidas numa solução de LiBr ($9,3 \text{ mol dm}^{-3}$), a 60°C durante 4 h. A solução foi posteriormente dialisada em água ultrapura, até à remoção total de sal. O processo de diálise foi monitorizado por medições de condutividade. Para eliminar as impurezas, a solução aquosa de SF foi centrifugada duas vezes a 9000 rpm durante 30 min. A concentração final de SF (5,60 p/v %), foi determinada medindo a massa seca da solução. A solução de SF resultante foi armazenada a 4°C até à sua utilização.

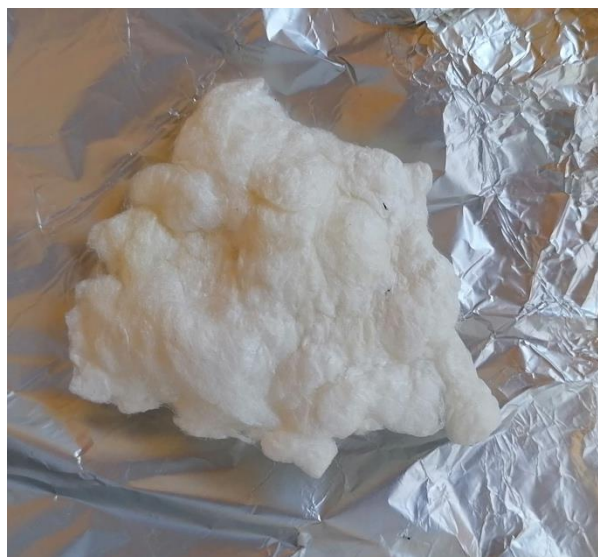


Figura 8. Fotografia das fibras de fibroína de seda obtidas após a degoma de casulos de bichos-da-seda.

2.3. Preparação de SPEs de seda

Os eletrólitos baseados em SF foram preparados de acordo com o seguinte procedimento. Um volume de 2 mL da solução aquosa de SF preparada foi misturado com glicerol (20 % p/p; glicerol/SF). Em paralelo o LiTFSI foi dissolvido em 300 μ L de DMSO e depois adicionados, sob agitação contínua, à mistura de solução aquosa de SF e glicerol. Foram preparados eletrólitos com diferentes quantidades de LiTFSI. Na Tabela 1, estão identificadas as quantidades de cada um dos compostos utilizados para a preparação dos eletrólitos, bem como a designação utilizada ao longo desta dissertação para cada um dos SPEs preparados.

Utilizando as misturas em solução aquosa contendo SF, glicerol, DMSO e LiTFSI, foram preparados filmes por *solvente casting*, os quais foram depositados em caixas de Petri e secos à temperatura ambiente durante 72 h.

Tabela 1. Composição detalhada dos eletrólitos preparados.

Eletrólito	Solução SF (mL)	Glicerol (mg)	DMSO (μL)	LiTFSI (mg)
SF@	2,0	-	-	-
SF@G		24,1	-	-
SF@D		-		-
SF@GD		24,5		-
SF@GD@Li _{10%}		24,2		13,3
SF@GD@Li _{30%}		24,6	300	36,6
SF@GD@Li _{50%}		24,5		60,6
SF@GD@Li _{70%}		23,9		85,1
SF@GD@Li _{90%}		24,0		108,9

2.4. Caraterização dos SPEs de seda

As técnicas utilizadas para a realização da caraterização dos SPEs consistiram, na calorimetria diferencial de varrimento, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia de impedância complexa e espectroscopia de ultravioleta-visível. Estas análises foram executadas na Universidade do Minho, em Braga, Portugal.

As técnicas de microscopia ótica polarizada e microscopia de força atômica foram realizadas externamente, na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, em Vila Real.

2.4.1. Espectroscopia de impedância complexa

A espectroscopia de impedância complexa é uma técnica não destrutiva, utilizada para entender o comportamento interfacial de sistemas eletroquímicos, mais especificamente nos processos de transferência de carga e caraterização de materiais [41,42].

Esta técnica tem sido uma aposta para a caraterização de diferentes sistemas eletroquímicos, tendo sido usada na compreensão da adsorção de filmes passivos e moléculas neutras sobre superfícies de elétrodos, determinação da eficiência do revestimento e na monitorização de dispositivos de conversão de energia, como células de combustível e baterias [42].

A técnica de impedância complexa pode ser realizada sob corrente contínua, que é pouco usual, ou recorrendo a uma corrente alternada. A utilização de uma corrente alternada é mais vantajosa na medida que, através de uma simples célula com dois elétrodos e um eletrólito é possível estudar as propriedades do eletrólito devido à informação fornecida pela migração dos iões e pelos fenómenos de polarização que ocorrem no interior da célula [43].

Neste trabalho a seguinte metodologia foi utilizada: a condutividade iónica (σ_i) dos eletrólitos foi medida utilizando um equipamento Autlab PGSTAT-12 (Eco Chemie). Os filmes de seda foram colocados entre dois elétrodos de ouro (Goodfellow, >99.95 %) e foram realizadas medidas por espectroscopia de impedância numa frequência entre 0,5 MHz e 0,5 Hz, com amplitude de 10 mV. O eletrodo/eletrólito/eletrodo foi fixado num suporte de volume constante adequado e instalado num “forno” tubular Buchi T051, com um termopar colocado próximo do eletrólito para controlar a temperatura. A condutividade foi obtida durante ciclos de aquecimento (temperatura ambiente até aproximadamente 100 °C), com intervalos de temperatura aproximadamente 15 °C. A condutividade iónica das amostras é determinada utilizando a equação 1:

$$\sigma_i = \frac{d}{R_b * A} \quad (1)$$

onde d representa a espessura do SPE, R_b a resistência e A a área dos elétrodos de ouro.

2.4.2. Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização térmica de materiais poliméricos. A grande versatilidade desta técnica permite, não só caracterizar este tipo de sistemas, como também uma vasta gama de materiais orgânicos e inorgânicos. A técnica de DSC consiste na medição do fluxo de calor entre uma substância e um material de referência em função da temperatura ou do tempo numa atmosfera controlada. Esta técnica apresenta a vantagem de fornecer informação relevante utilizando pequenas quantidades de amostra. A DSC permite obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas como a temperatura de transição vítrea, cristalização e fusão, pureza de uma amostra e o seu grau de cristalinidade, estabilidade térmica e oxidativa, etc [9].

A análise por DSC, foi realizada utilizando um equipamento Mettler Toledo DSC 821e. Foram utilizados cadinhos de alumínio de 40 µL, com cerca de ± 2 mg de amostra, e os quais foram selados.

A selagem é efetuada recorrendo a uma prensa Mettler. A quantidade da amostra em cada cadinho é determinada através da subtração da massa do cadinho prensado com amostra pela massa do cadinho vazio. Os termogramas foram adquiridos entre 0 e 350 °C, a uma velocidade de 10 °C/min, sob um fluxo de árgon.

2.4.3. Espectroscopia de ultravioleta-visível

A espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis) baseia-se no fenómeno de absorção da luz, sendo que a quantidade de luz absorvida é diretamente proporcional à quantidade de analito presente numa solução de amostra. Quando há um aumento da concentração da substância, a absorção da luz também aumenta linearmente, enquanto a transmissão da luz diminui exponencialmente [44].

A espectroscopia de UV-Vis é uma técnica analítica rápida que utiliza radiação eletromagnética com comprimentos de onda entre os 190 e os 800 nm. Sendo que esta radiação eletromagnética pode ser dividida em duas regiões, a região entre os 190 e 400 nm corresponde à zona do ultravioleta (UV) e a região de 400 a 800 nm corresponde à zona visível (Vis) [45].

A análise por espectroscopia de UV-Vis foi realizada recorrendo a um espectrómetro Shimadzu, modelo UV-2501PC, na gama de 200-700 nm e obtidos em modo de transmitância.

2.4.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é bastante utilizada para obtenção de espectros de radiação infravermelha (IV) de alta resolução numa ampla faixa do espectro de absorção ou emissão [44]. É um excelente método usado na análise qualitativa de uma substância, tais como as suas ligações químicas, as orientações moleculares, níveis de energia molecular e interações moleculares [46].

A reflexão total atenuada (ATR) é um modulo que pode ser utilizado para adquirir espectros de FTIR. A técnica FTIR/ATR envolve a interação da amostra com um cristal, em que a luz IV parte até ao cristal, onde ocorre reflexão interna. Isto ocorre quando o ângulo de refração é maior do que o ângulo de incidência, fazendo que a radiação penetre uma pequena fração de amostra e de seguida regresse para o detetor [47,48].

Nesta técnica, parte da radiação IV que atravessa a amostra é absorvida por esta, enquanto outras são apenas transmitidas [49]. Pode ser avaliada através da identificação, no espectro resultante, de picos de absorção e transmissão moleculares específicos, criando uma espécie de impressão digital molecular exclusiva da amostra [46]. Com a técnica de FTIR é, possível identificar materiais desconhecidos, determinar a qualidade e/ou consistência de uma amostra e, por vezes, determinar a quantidade de componentes numa mistura [49].

Neste trabalho a análise por FTIR/ATR realizou-se da seguinte forma: os espectros dos eletrólitos foram registados num espectrofotómetro de infravermelho por transformação de Fourier modelo Spectrum Two™ da PerkinElmer, usando o módulo de ATR, equipado com um cristal de diamantes. Antes da cada medição, a amostra é colocada sobre o cristal de diamantes e prensada. Os espectros obtidos foram registados à temperatura ambiente, na gama de 4000-400 cm^{-1} , através de 32 varrimentos e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

2.4.5. Microscopia de força atómica

A microscopia de força atómica (AFM) surgiu como uma técnica não destrutiva, que oferece uma resolução comparável à microscopia eletrónica. A técnica AFM permite uma imagem da superfície e medidas de força à escala atómica, estando a amostra no ar ou sob fluido. A propriedade mais característica da AFM é que as imagens são adquiridas por "sentir" a superfície da amostra sem usar a luz. Desta forma, não só a topografia da amostra pode ser registada com resolução atómica, mas também as características dos materiais. Devido ao facto de não estar envolvida qualquer luz na aquisição das propriedades da amostra, a resolução alcançada pela AFM não se limita pelo comprimento de onda da radiação que investiga a amostra, como na microscopia luminosa clássica. Assim, o AFM atinge uma resolução muito abaixo do limite de difração oferecido pela microscopia luminosa [50].

As imagens de AFM foram obtidas em modo "*tapping*" usando um equipamento Nano-Observer CS Instruments, uma sonda da AppNano modelo ACTA-50, com uma frequência de ressonância de 200-400 kHz. Os dados foram adquiridos e analisados utilizando o software Gwyddion 2.52, onde foi usada a ferramenta de nivelamento e eliminação do ruído de linha, bem como o filtro «*low-pass*» para melhorar a qualidade das imagens.

2.4.6. Microscopia ótica polarizada

A técnica de microscopia de luz polarizada (POM) consiste num microscópio equipado com uma iluminação e luz ótica polarizada. é uma técnica de aumento de contraste que aumenta a qualidade da imagem obtida [51].

O microscópio encontra-se equipado com dois filtros polarizadores denominados por polarizador e analisador. O polarizador é colocado antes da amostra e o analisador colocado no caminho ótico entre as oculares e as objetivas. O uso dos dois polarizadores permite uma análise sob luz polarizada cruzada, enquanto com apenas um, a análise é sob luz polarizada simples. O contraste da imagem resulta da interação da luz polarizada com uma amostra, produzindo duas ondas individuais que são cada uma delas polarizadas em planos mutuamente perpendiculares. As velocidades destas componentes são diferentes e variam com a direção de propagação através da amostra. Depois de percorrer a amostra, as componentes da luz separam-se com velocidades diferentes, mas voltam a ser recombinadas com interferência construtiva e destrutiva quando passam através do analisador [52].

As imagens dos filmes foram adquiridas usando um microscópio Optika B-600POL equipado com uma câmara fotográfica digital de 8 Mpixel. As imagens foram analisadas com o software Optika Vision Pro.

3. Resultados e discussão

A preparação de uma solução aquosa de SF foi a primeira tarefa para a síntese de eletrólitos à base de SF. A autoagregação da proteína presente em solução, após a simples exposição ao ar, pode facilmente induzir a transformação da solução de SF em filmes (amostra designada como SF@) com excelentes propriedades mecânicas e elevada transparência. A incorporação de uma pequena quantidade de LiTFSI, DMSO e glicerol (ver parte experimental para maiores detalhes) na solução de SF não afetou este comportamento característico. A quantidade de DMSO e glicerol adicionada aos eletrólitos preparados foi mantida constante, variando-se a concentração de LiTFSI. Como tal, foram preparadas 9 amostras, cuja designação foi: SF@ (filme apenas de SF), SF@G (adição apenas de glicerol), SF@D (adição apenas de DMSO), SF@G@D (adição de glicerol e DMSO), SF@GD_{Li}_{10%}, SF@GD_{Li}_{30%}, SF@GD_{Li}_{50%}, SF@GD_{Li}_{70%}, SF@GD_{Li}_{90%}, (adição de glicerol, DMSO e LiTFSI, onde a percentagem indicada representa a percentagem SF/LiTFSI (p/p)). Na Figura 9 são apresentadas duas fotografias representativas de um filme de SF (Figura 9a) e um eletrólito (SF@GD@Li_{90%}; Figura 9b).

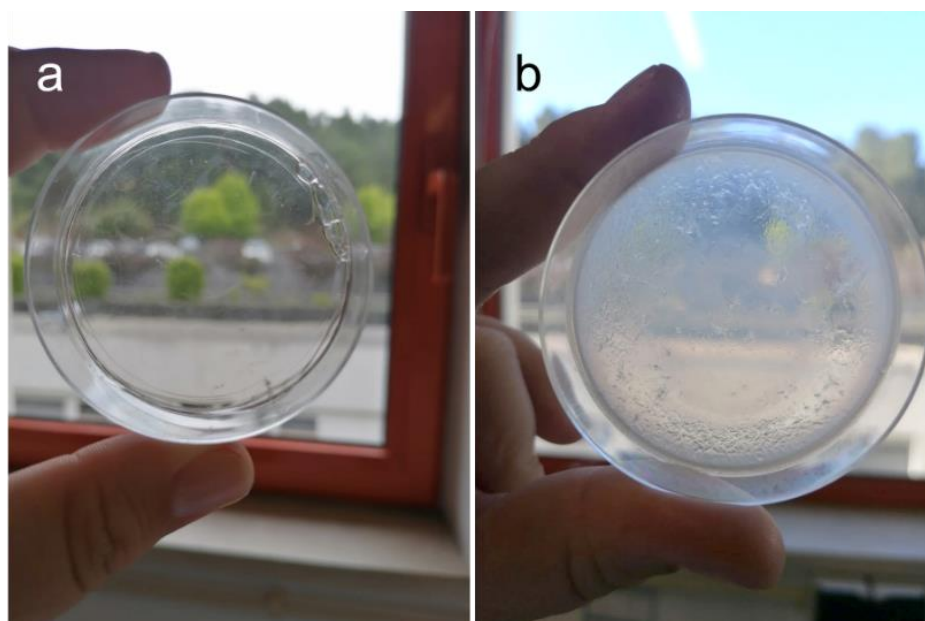


Figura 9. Fotografia de um filme de SF (a) e do eletrólito SF@GD@Li_{90%} (b).

Foram encontradas algumas dificuldades na preparação das amostras, designadamente a solidificação do DMSO quando a temperatura ambiente era menor que aproximadamente 19 °C, precipitação da fibroína durante o processo de agitação com os dopantes e consequentemente o aumento imediato da turbidez.

3.1. Caracterização ótica e morfológica

3.1.1. Espectroscopia de ultravioleta-visível

Para avaliar a influência da adição de dopantes ao filme de SF@, os eletrólitos preparados foram analisados por espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis). Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 10. Uma observação genérica dos resultados obtidos para as amostras SF@, SF@G, SF@D, SF@G@D, SF@G@D@Li_{10%}, SF@G@D@Li_{30%}, SF@G@D@Li_{50%}, SF@G@D@Li_{70%}, SF@G@D@Li_{90%}, sugere que, embora a incorporação do glicerol, DMSO ou a mistura de ambos, na amostra SF@ não exerça uma influência dramática na transparência dos materiais, a adição de LiTFSI provocou uma diminuição mais significativa da transmitância. O glicerol demonstra exercer um efeito insignificante na transmitância dos eletrólitos, observando-se uma diminuição nesse parâmetro na região do visível (400-700 nm) na ordem dos 2,1% (valor médio). A incorporação de DMSO induz uma maior diminuição da transmitância do filme de SF@, apresentando uma queda média da transmitância na região do visível na ordem dos 16,2%. Surpreendentemente, a adição conjunta de glicerol e DMSO, tem um efeito menor na transmitância dos filmes (-10,9 %, 400-700 nm) de SF do que apenas a adição de DMSO. Esta observação sugere que a adição de glicerol promove um aumento da transmitância dos eletrólitos quando estes incorporam DMSO.

A presença de LiTFSI causa um efeito mais dramático na transparência dos filmes (como foi possível observar a olho nu), observando-se uma diminuição da transmitância na região do visível, proporcional ao aumento de LiTFSI presente no eletrólito. Essa diminuição na transmitância varia entre 29,7 % para o SF@G@D@Li_{10%} e 68.3% no caso do SF@G@D@Li_{90%}.

O espectro de UV-VIS do filme SF@, exibe uma banda de absorção na região de ultravioleta médio a 250 nm (observado com maior detalhe no “*inset*” da Figura 10), que pode ser atribuída à transição (π - π^*) que ocorre em alguns aminoácidos aromáticos (tirosina, fenilalanina e triptofano) [52,53]. A adição de glicerol provoca um aumento da intensidade desta banda, enquanto a adição de DMSO origina o efeito oposto. Após a adição de LiTFSI, observou-se a extinção completa dessa banda, sugerindo uma interação efetiva entre LiTFSI e as cadeias de SF.

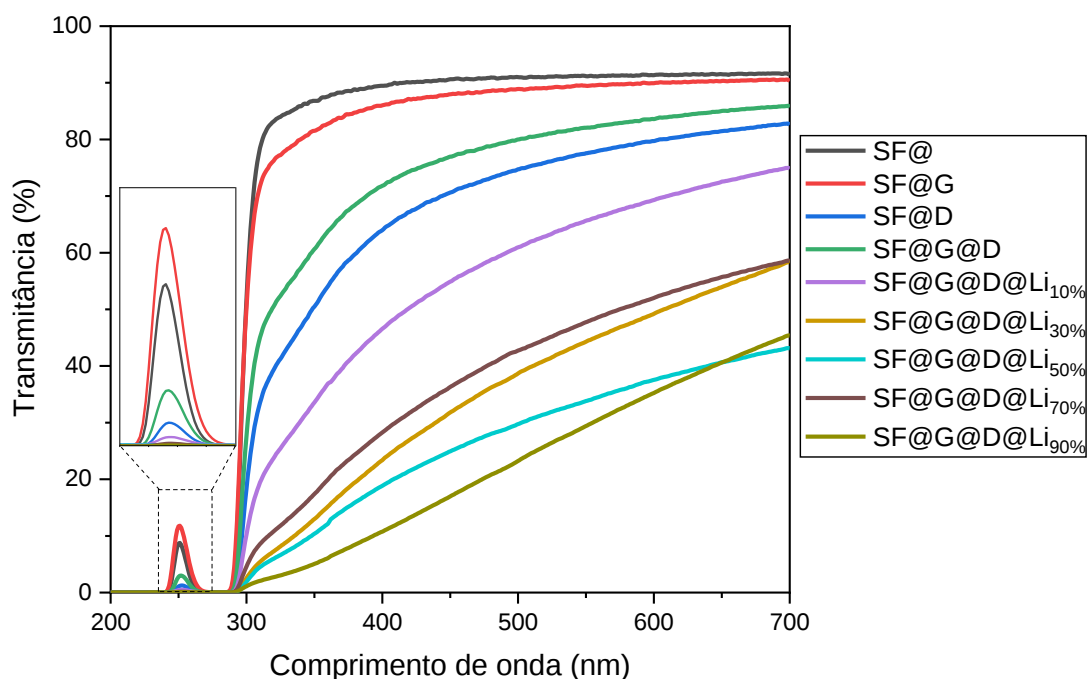


Figura 10. Espectros de UV-Vis dos eletrólitos à base de SF na região de 200-800 nm.

3.1.2. Microscopia de força atômica

Para conhecer as alterações topográficas induzidas pela adição de cada dopante, foi realizada uma análise por microscopia de força atômica (AFM). Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 11 e levam-nos a concluir que a adição de glicerol ao SF induziu um aumento visível na rugosidade média dos filmes ($R_a = 0,63$ nm para SF@ e $R_a = 9,2$ nm para SF@G). Em relação à adição de DMSO, resultou num aumento significativo da rugosidade média ($R_a = 46,0$ nm) em relação à amostra de SF@G. A adição de diferentes percentagens de LiTFSI, demonstra um aumento e uma diminuição da rugosidade das amostras, sendo que a amostra com menor rugosidade é SF@GD@Li_{70%} ($R_a = 14,4$ nm) e a amostra com maior rugosidade é SF@GD@Li_{50%} ($R_a = 38,9$ nm).

Estes resultados mostram claramente que a mudança química introduzida no SF@ (isto é, a incorporação dos três compostos químicos diferentes) teve um impacto significativo nas propriedades físicas da superfície.

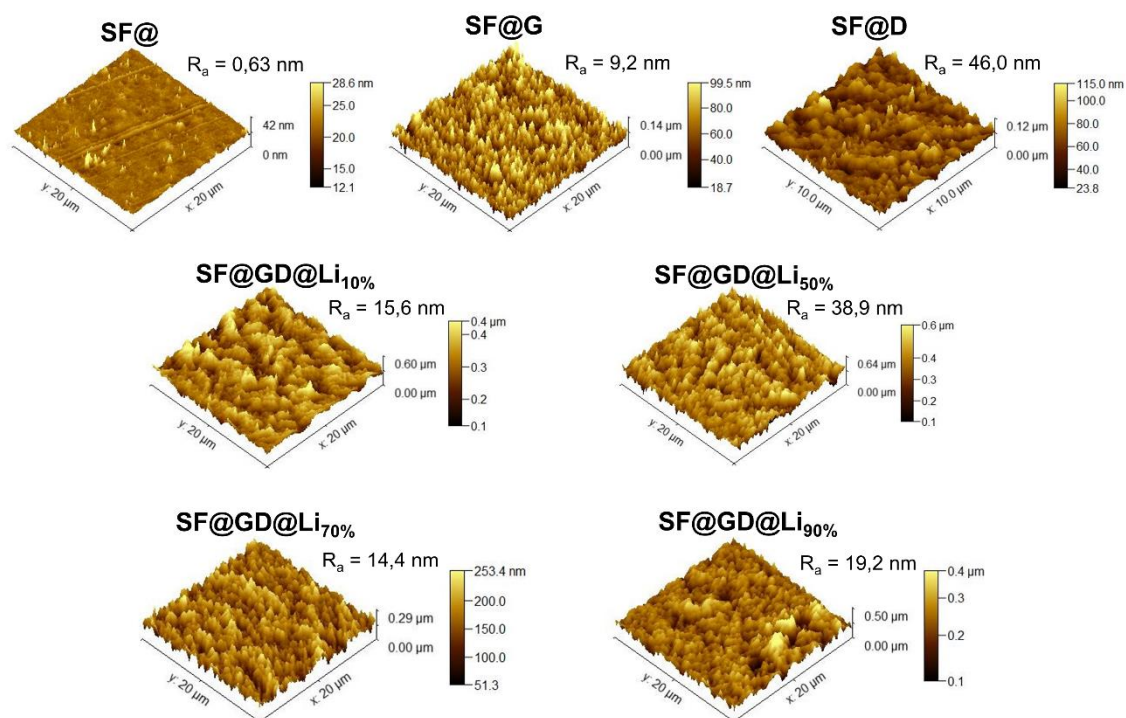


Figura 11. Imagem de AFM em 3D e rugosidade média (R_a) dos PEs preparados.

3.1.3. Microscopia ótica polarizada

Na Figura 12 podemos observar imagens de microscopia ótica de luz polarizada cruzada dos SPEs preparados. O contraste das imagens obtidas resulta da interação da luz polarizada com os PEs. Uma análise global às imagens obtidas indica que estas serão maioritariamente amorfas. A imagem de microscopia ótica polarizada (POM) obtida para a amostra SF@ é claramente a mais escura, indicando a ausência de anisotropia, típica de um material desordenado. No caso da existência de anisotropia nos materiais, é possível observar diferentes cores/brilhos distintos do global do material. A dopagem da matriz com glicerol, DMSO ou ambos, permite identificar algumas zonas pontualmente anisotrópicas nas imagens dessas amostras. A introdução de LiTFSI na matriz polimérica mostra claramente um aumento desses pontos onde a ordem das cadeias do material formado será maior, apresentando domínios birrefringentes. A anisotropia dessas amostras sugere a formação de fases cristalinas em escala submicrométrica. Este efeito pode estar associado à formação de complexos entre o sal e a matriz.

A análise POM sugere que a amostra SF@ é maioritariamente amorfa, enquanto a dopagem da matriz resulta num aumento pontual da cristalinidade das amostras, sendo mais evidente nas amostras dopadas com LiTFSI.

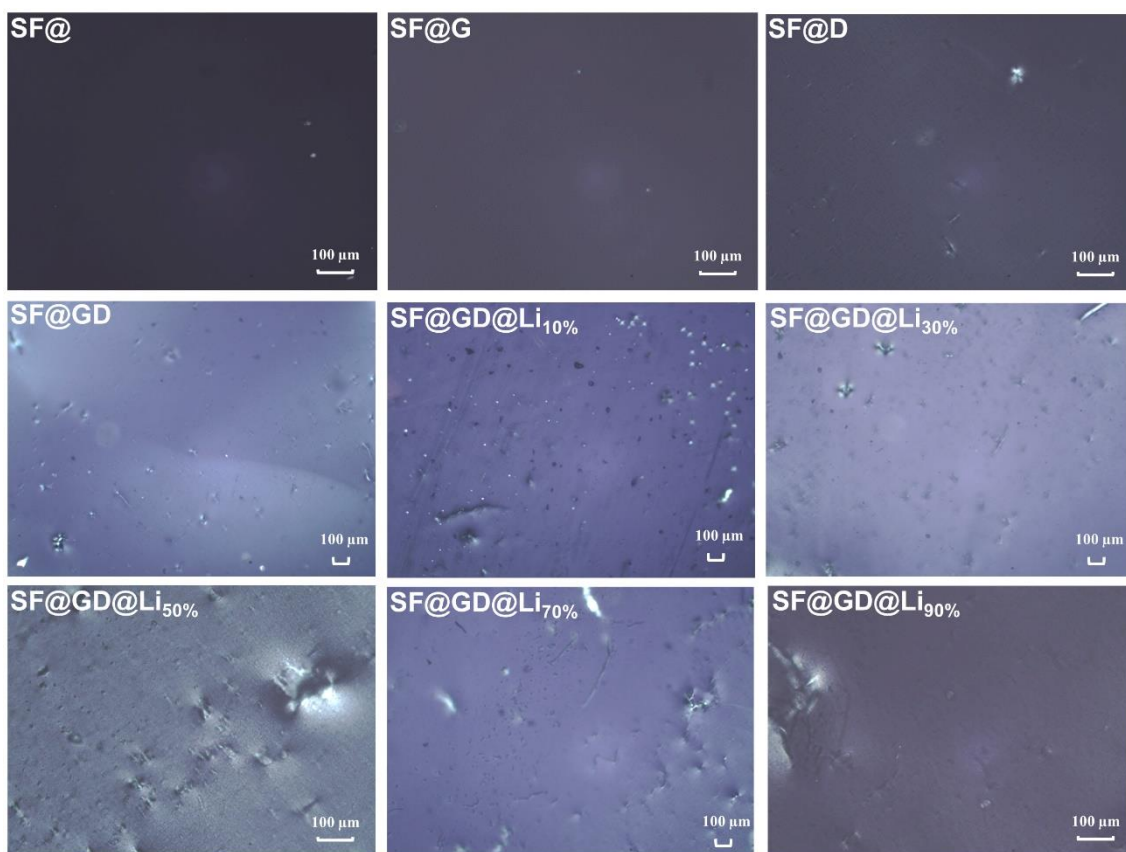


Figura 12. Imagens de microscopia ótica de luz polarizada dos PEs preparados.

3.2. Caracterização físico-química

3.2.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A técnica ATR/FTIR foi usada, não só para identificar o estado conformacional das amostras de SF nos eletrólitos, mas também para obter informações sobre interações catião/anião. A Figura 13a mostra os espectros de ATR/FTIR dos eletrólitos preparados na gama espectral entre 4000-450 cm^{-1} (a região entre 2500-2000 não apresentou qualquer banda de vibração pelo que foi ocultada para simplificar a análise dos espectros). Esta informação é de extrema relevância, uma vez que a condutividade iónica depende fortemente da proporção do material amorfo e do grau de associação iónica. As conformações da proteína SF podem ser identificadas recorrendo a análise dos modos de vibração característicos da amida I e amida II. Esses modos são muito sensíveis à extensão e intensidade das interações da ligação de hidrogénio, permitindo assim diferenciar as conformações da proteína SF. Como tal, a análise do espectro de ATR/FTIR, deve ser centrada nessas zonas. A Figura 13b mostra as bandas características da SF associadas aos modos de vibração dos grupos amida: 1750-1585 cm^{-1} (amida I, que recebe principalmente a contribuição da vibração de elongação C=O, mas também as do elongação C-N e as

vibrações de deformação C-C-N) e 1585-1485 cm^{-1} (amida II, que envolve uma contribuição mista das vibrações N-H de flexão no plano, C-N de elongação e C-C de elongação). A amostra de SF@ apresenta na região da amida I uma banda intensa com um máximo a 1645 cm^{-1} , atribuído a um arranjo aleatório (também designada como conformação “seda I”), e outra, menos intensa, a 1537 cm^{-1} , atribuída a conformações em folhas β (também designada por “seda II”) [16]. As fibras de seda encontram-se na natureza tipicamente numa estrutura em folhas β , enquanto os materiais desenvolvidos a partir de SF regenerada apresenta uma estrutura aleatória [55].

Assim, como esperado para um material regenerado, o filme SF@ não dopado mostrou conformações preferencialmente aleatórias que coexistiram com uma pequena proporção de estruturas de folhas β . A dopagem dos filmes de SF com glicerol (SF@G) não afetou este cenário, como indicado pela sobreposição exata entre os perfis das bandas amida I de SF@G e SF. Em contraste, a incorporação de DMSO na SF alterou drasticamente a forma da banda amida I: surgiu uma nova banda a 1699 cm^{-1} , associada com a presença de estruturas em folha β ; uma banda a 1622 cm^{-1} (também carateristicamente atribuída à presença de estruturas em folha β), a qual era ligeiramente perceptível na amostra SF@G; a intensidade da banda a 1650 cm^{-1} , caraterística das conformações aleatórias, foi substancialmente reduzida, quando compara com as amostras SF@ e SF@G. O perfil da banda amida I da amostra SF@GD é semelhante à de SF@D, mas a banda a 1622 cm^{-1} tornou-se consideravelmente mais intensa. As amostras dopadas com LiTFSI deram origem a uma banda amida I que praticamente não se diferencia das produzidas por SF@GD, indicando que o DMSO e LiTFSI influenciaram da mesma forma a conformação da SF. A análise da banda amida II conduziu às mesmas conclusões das indicadas para a zona amida I. Para SF@ e SF@G a banda amida II é larga e exhibe dois ombros a 1537 cm^{-1} (atribuída a uma distribuição aleatória das cadeias da proteína) e 1514 cm^{-1} (típica da identificação de cadeias laterais da proteína). Para a amostra SF@D a distinção destes dois picos tornou-se impercetível. Quando analisamos a banda amida II da amostra SF@GD, a banda amida II torna-se mais nítida e sua intensidade máxima foi deslocada, tornando a banda anteriormente visível a 1537 cm^{-1} bastante menos intensa. Quando analisamos a zona amida II para as amostras dopadas com LiTFSI é possível identificar um máximo de absorbância a 1514 cm^{-1} , um número de onda típico da presença de folhas β .

A análise das zonas amida I e II, permite concluir que os eletrólitos preparados através da dopagem da matriz de seda com glicerol, DMSO e LiTFSI originou uma reorganização da cadeia da SF, passando de uma conformação aleatória para uma conformação em folhas β , indicando assim um aumento da presença de zonas cristalinas.

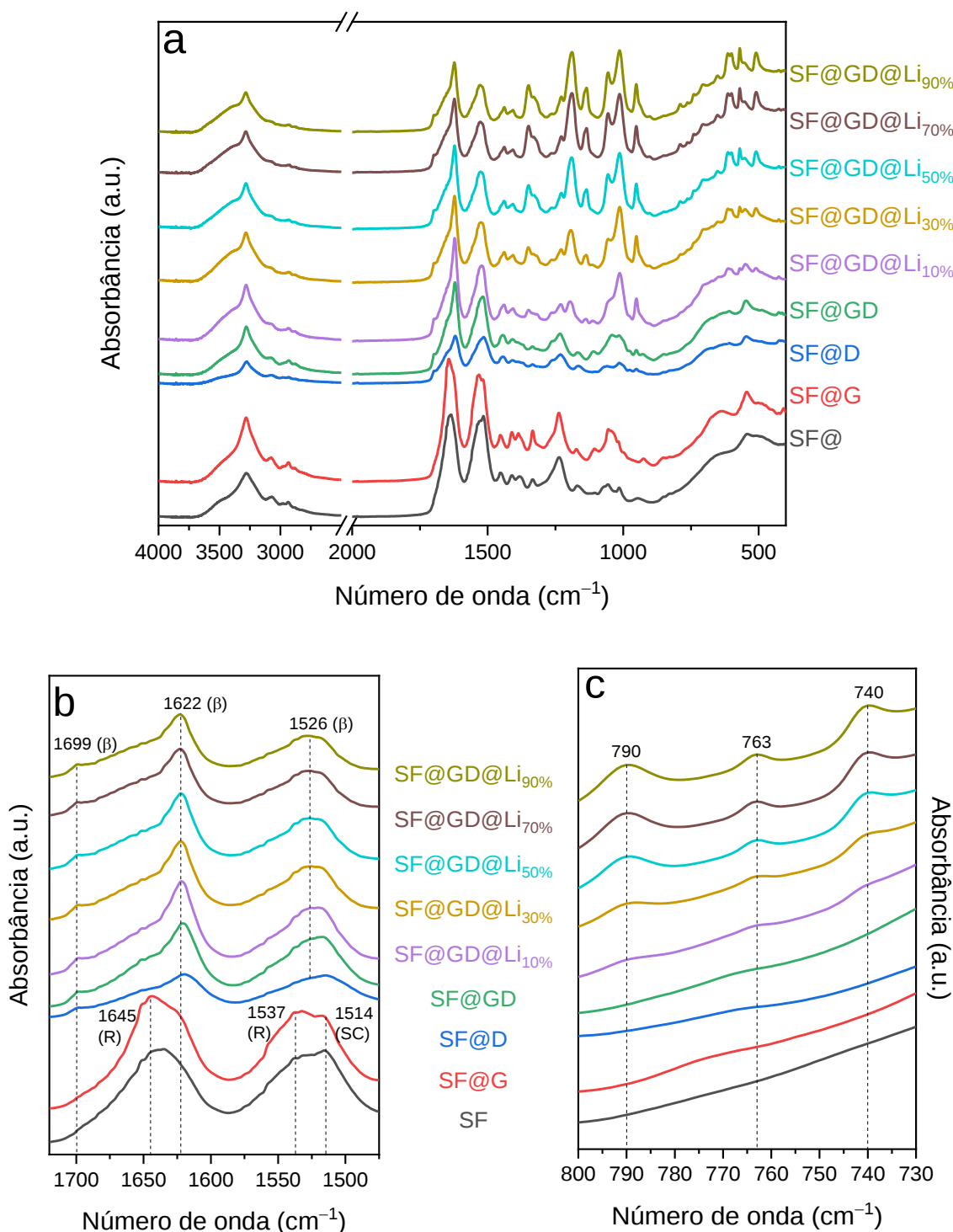


Figura 13. (a) Espectros de ATR/FTIR obtidos para os eletrólitos de seda na gama espectral entre 4000 e 450 cm^{-1} ; (b) entre 1750 e 1450 cm^{-1} – zona característica da banda amida I e amida II (β : folhas β ; R: cadeias aleatórias; SC: cadeias laterais) e (c) 800 e 730 cm^{-1} – útil para identificação de associação iônica.

A inspeção da região 800-730 cm^{-1} dos espectros ATR/FTIR é particularmente útil, mostra três bandas de vibração do TFSI⁻: o modo de alongamento assimétrico SNS ($\nu_s\text{SNS}$) o modo de deformação do grupo CF_3 ($\delta_a\text{CF}_3$) e o modo $\delta_s\text{CF}_3/\nu_s\text{SNS}$ [56]. É perfeitamente visível nas amostras dopadas com LiTFSI a

presença de três bandas centradas a 790, 763 e 740 cm^{-1} (Figura 13c), confirmando a correta incorporação deste sal na matriz de SF. A presença destas bandas e do seu perfil largo, permite identificar presença de pares iônicos bem como de íons TFSI⁻ livres [56].

Os resultados obtidos por FTIR corroboram com os dados POM anteriormente apresentados, uma vez que é notório o aumento da cristalinidade das amostras com a introdução de DMSO e principalmente com a introdução do sal de lítio.

3.3. Caracterização eletroquímica

3.3.1. Espetroscopia de impedância complexa

A espectroscopia de impedância foi utilizada para avaliar a condutividade iônica dos eletrólitos de SF. A Figura 14 demonstra em toda a gama de temperaturas analisadas, os valores de condutividade iônica dos respectivos eletrólitos. A amostra SF@G, apresenta uma condutividade iônica constante até aos 50 °C, com o aumento da temperatura a condutividade iônica desta amostra sofre uma diminuição. As amostras SF@D e SF@GD apresentam um comportamento semelhante pois com o aumento da temperatura a condutividade aumenta, mas quando atingido a temperatura de 90 °C a condutividade iônica de ambas diminui, demonstrando que a adição de DMSO proporcionou um aumento da condutividade iônica em relação à amostra só com glicerol (SF@G).

As amostras que contêm LiTFSI, por observação da Figura 14, concluímos que os melhores valores de condutividade estão presentes nestas amostras. Para estas amostras, e na gama de temperatura estudada, os valores de condutividade oscilam entre 10^{-5} até $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Todas as amostras têm um comportamento semelhante, aumentando a temperatura, a condutividade iônica aumenta ou mantém-se praticamente constante. Este aumento da condutividade iônica é atribuído à baixa energia de rede do sal LiTFSI, elevada eletronegatividade e a uma boa deslocalização de carga. Estes fatores têm como consequência uma redução na tendência do emparelhamento iônico e também conduz a um aumento da mobilidade das cadeias poliméricas. Consequentemente há um efeito plasticizante nos SPEs, provocando uma diminuição da temperatura de transição vítrea [56]. Contudo a amostra SF@GD@Li_{70%}, apresenta melhor condutividade iônica (máximo de 1,65 mS cm^{-1} a 69 °C) a temperaturas acima dos 40 °C.

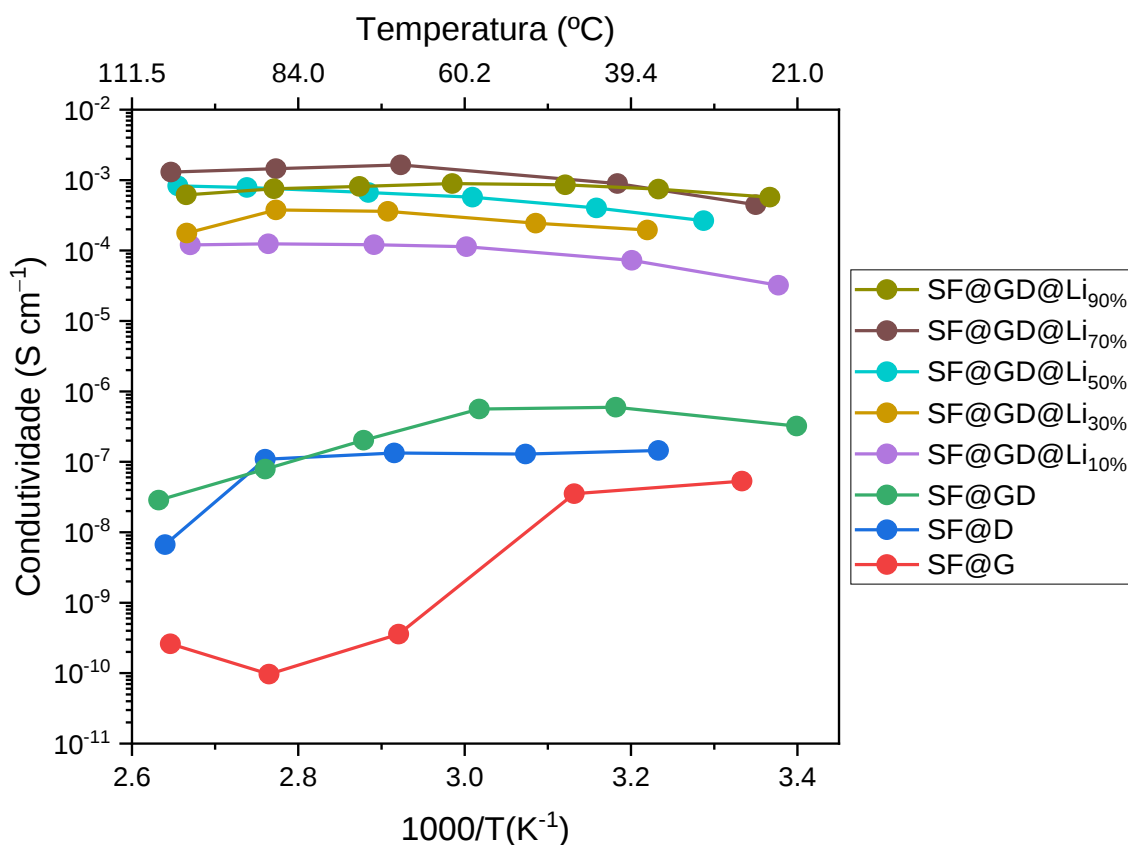


Figura 14. Variação da condutividade em função da temperatura dos eletrólitos à base de SF.

3.4. Caracterização térmica

3.4.1. Calorimetria diferencial de varrimento

As propriedades térmicas dos eletrólitos baseados em SF foram estudadas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Os termogramas correspondentes estão representados na Figura 15. Os dados térmicos mais relevantes resultantes da análise dos termogramas obtidos estão representados em anexo (Tabela A1). O termograma da amostra de SF exibe dois eventos endotérmicos (Figura 15). O primeiro pico, centrado a cerca de 92 °C com temperatura de início (T_{onset}) = 47,2 °C e entalpia (ΔH) = -189,63 J g⁻¹, está associado à liberação de moléculas de água presentes na matriz de SF. De notar que as preparações das amostras baseadas em SF foram realizadas em meio aquoso. O segundo pico endotérmico presente na amostra é observado a temperaturas mais altas (T_{onset} = 271,72 °C) sendo atribuído à degradação térmica da matriz SF [16]. Em termos de comportamento térmico, o SF@G não difere significativamente da amostra SF@, exibindo o mesmo par de picos endotérmicos: a liberação de moléculas de água (T_{onset} = 52,23 °C, T_{peak} = 101,22 °C e ΔH = -163,14 J g⁻¹) e degradação das cadeias

de SF ($T_{\text{onset}} = 220,40\text{ }^{\circ}\text{C}$). A introdução de DMSO nos eletrólitos levou, no entanto, a mudanças nos termogramas, isto não é surpreendente considerando que o DMSO (ponto de ebulição de $189\text{ }^{\circ}\text{C}$) é um solvente muito higroscópico [57]. Assim através da observação do termograma SF@D, surge um novo pico endotérmico ($T_{\text{onset}} = 156,57\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{peak}} = 180,35^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H = -17,80\text{ J g}^{-1}$), que pode estar relacionado com a presença e remoção de DMSO. Os termogramas dos eletrólitos dopados com LiTFSI exibem igualmente as bandas relativas a libertação de água presente nos SPEs, bem como a zona relativa a degradação das cadeias de SF, apresentando valores de degradação acima dos $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

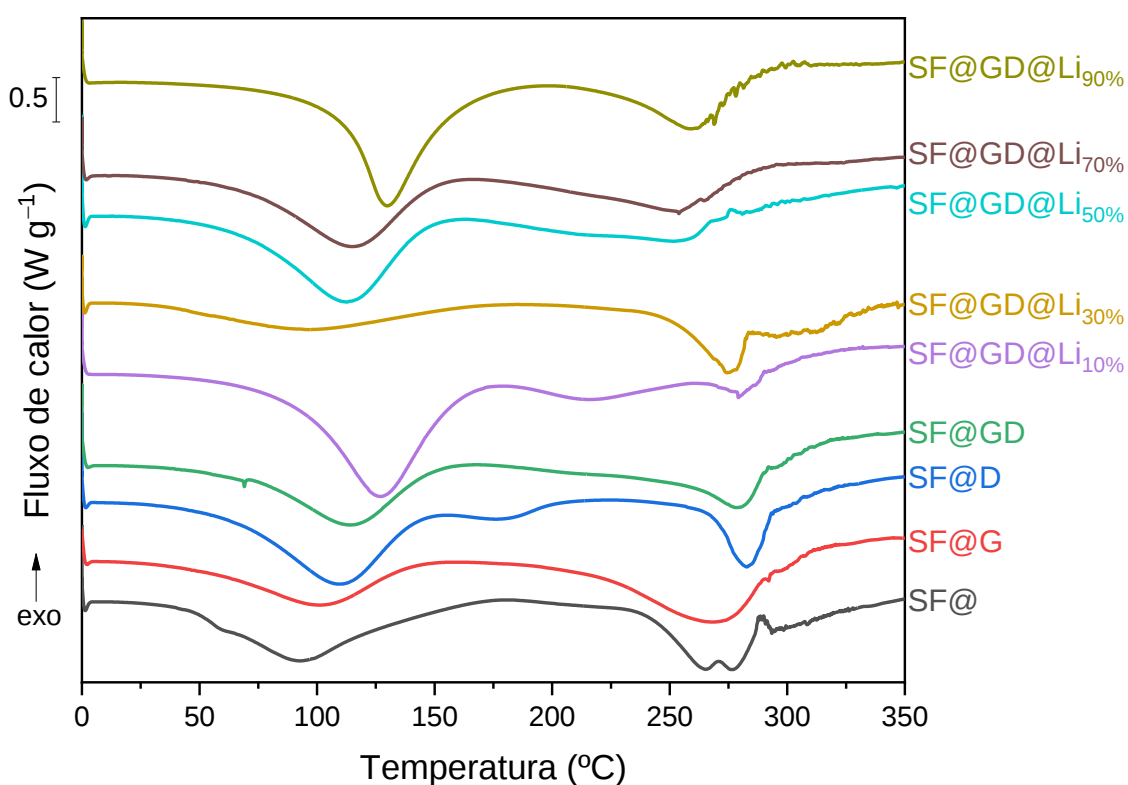


Figura 15. Termogramas de eletrólitos à base de SF.

4. Conclusão

Ao longo do presente trabalho foram preparados eletrólitos sólidos poliméricos, através da incorporação do glicerol, DMSO e LiTFSI numa matriz de macromoléculas proteicas naturais de fibroína de seda. Os eletrólitos obtidos formaram filmes homogêneos e transparentes. A transparência dos eletrólitos foi comprovada através da espectroscopia de UV-Vis, a qual nos mostra que os eletrólitos sem LiTFSI, apresentam valor de transmitância mais elevada do que os dopados com o sal. A análise topográfica realizada por AFM, demonstra que a incorporação de glicerol e DMSO provoca um aumento da rugosidade ($R_a = 9,2$ nm para SF@G e $R_a = 46,0$ nm para SF@G), em relação a SF@, sendo que o aumento mais evidente ocorre na amostra SF@D. A incorporação de LiTFSI, apresenta maior rugosidade para SF@GD@Li_{50%} ($R_a = 38,9$ nm). A análise dos SPEs preparados através da técnica de POM evidenciou que a amostra não dopada (SF@) é maioritariamente amorfa, mas através da dopagem da matriz, observa-se um aumento da cristalinidade, sendo mais evidente nas amostras dopadas com LiTFSI. As conclusões sugeridas pela análise dos resultados obtidos por POM foram confirmadas na análise por ATR/FTIR. O efeito do DMSO e do LiTFSI na organização conformacional das cadeias da SF é considerado semelhante, induzindo ambos os dopantes um aumento da fração de domínios ordenados (folhas β). Não foi possível identificar uma relação evidente entre o aumento da concentração de LiTFSI e o aumento da cristalinidade das amostras.

A dopagem da matriz de SF com glicerol e DMSO provoca um aumento da condutividade iónica dos materiais preparados. Contudo, o efeito da presença do LiTFSI tem o maior impulso na condutividade iónica dos SPEs de seda. Na gama de temperatura analisada, a condutividade iónica mais elevada foi exibida para o eletrólito SF@GD@Li_{70%} ($1,65$ mS cm⁻¹ a 69 °C), sendo a ordem de grandeza bem superior às dos eletrólitos que não foram dopados com LiTFSI. Apesar do elevado número de aditivos, a estabilidade térmica dos eletrólitos manteve-se semelhante à do próprio SF (até 200 °C). Abaixo desta temperatura, foi possível identificar por DSC a libertação de solventes (água e DMSO).

Os eletrólitos baseados em SF e dopados com glicerol, DMSO e LiTFSI preparados neste trabalho apresentam características óticas, morfológicas, eletroquímicas e térmicas que evidenciam a sua potencial aplicação em dispositivos eletroquímicos. A validação da sua adequabilidade deverá de ser realizada no futuro, recorrendo à utilização dos SPEs preparados em, por exemplo, baterias ião lítio e dispositivos electrocrómicos.

Este trabalho abre novos caminhos para o desenvolvimento de materiais com potencial aplicação na área da energia que poderão ser mais limpos, seguros, baratos e sustentáveis do que os materiais sintéticos atualmente utilizados.

5. Bibliografia

1. Neto MJC. Aplicações eletroquímicas de eletrólitos baseados em líquidos iónicos. Tese de Mestrado. Universidade do Minho; 2013.
2. Januário DNDP. Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos baseados em ligas de polímeros. Tese de Mestrado. Universidade do Minho; 2004.
3. Silva CJR. Preparação e Caracterização de Eletrólitos Poliméricos. Tese de Doutoramento. Universidade do Minho; 1996.
4. Ngai KS, Ramesh S, Ramesh K, Juan JC. A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications. *Ionics*. 2016;22:1259–79.
5. Zheng F, Kotobuki M, Song S, Lai MO, Lu L. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2018;389:198–213.
6. Bocharova V, Sokolov AP. Perspectives for polymer electrolytes: A view from fundamentals of ionic conductivity. *Macromolecules*. 2020;53:4141–57.
7. Wang Y, Zhong W-H. Development of electrolytes towards achieving safe and high-performance energy-storage devices: A Review. *ChemElectroChem*. 2015;2:22–36.
8. Silva MM, Zea Bermudez V, Pawlicka A. Insight on polymer electrolytes for electrochemical devices applications. *Polymer Electrolytes*. 2020;113–36.
9. Barbosa PCV. Desenvolvimento de novos eletrólitos poliméricos sólidos. Tese de Doutoramento. Universidade do Minho; 2010.
10. Leones R, Sentanin F, Rodrigues LC, Ferreira RAS, Marrucho IM, Esperança JMSS, et al. Novel polymer electrolytes based on gelatin and ionic liquids. *Optical Materials*. 2012;35:187–95.
11. Alves R, Sentanin F, Sabadini RC, Pawlicka A, Silva MM. Green polymer electrolytes of chitosan doped with erbium triflate. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018;482:183–91.
12. Pawlicka A, Vieira DF, Sabadini RC. Gelatin-HCl biomembranes with ionic-conducting properties. *Ionics*. 2013;19:1723–31.
13. Osman Z, Ibrahim Z., Arof A. Conductivity enhancement due to ion dissociation in plasticized chitosan based polymer electrolytes. *Carbohydrate Polymers*. 2001;44:167–73.

14. Aziz SB, Hamsan MH, Brza MA, Kadir MFZ, Muzakir SK, Abdulwahid RT. Effect of glycerol on EDLC characteristics of chitosan:methylcellulose polymer blend electrolytes. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9:8355–66.
15. Wu Y, Geng F, Chang PR, Yu J, Ma X. Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film. *Carbohydrate Polymers*. 2009;76:299–304.
16. Fernandes TCD, Rodrigues HMR, Paz FAA, Sousa JFM, Valente AJM, Silva MM, et al. Highly conducting bombyx mori silk fibroin-based electrolytes incorporating glycerol, dimethyl sulfoxide and [Bmim]PF₆. *Journal of The Electrochemical Society*. 2020;167:070551.
17. Alves RDC. Ionic conductivity biomembranes for application in opto-electronics. Tese de douturamento. Universidade do Minho; 2018.
18. Chandra MVL, Karthikeyan S, Selvasekarapandian S, Pandi DV, Monisha S, Packiasseeli SA. Characterization of high ionic conducting PVAc–PMMA blend-based polymer electrolyte for electrochemical applications. *Ionics*. 2016;22:2409–20.
19. Hanafy TA. Dielectric relaxation and alternating-current conductivity of gadolinium-doped poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*. 2008;108:2540–9.
20. Granqvist CG, Arvizu MA, Bayrak Pehlivan İ, Qu H-Y, Wen R-T, Niklasson GA. Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review. *Electrochimica Acta*. 2018;259:1170–82.
21. Kim J, Rémond M, Kim D, Jang H, Kim E. Electrochromic Conjugated Polymers for Multifunctional Smart Windows with Integrative Functionalities. *Advanced Materials Technologies*. 2020 Jun 20;5:1900890.
22. Nunes SC, Saraiva SM, Pereira RFP, Pereira S, Silva MM, Carlos LD, et al. Sustainable dual-mode smart windows for energy-efficient buildings. *ACS Applied Energy Materials*. 2019;2:1951–60.
23. Khandelwal H, Schenning APHJ, Debije MG. Infrared Regulating Smart Window Based on Organic Materials. *Advanced Energy Materials*. 2017;7(1):1602209.
24. Lizundia E, Kundu D. Advances in natural biopolymer-based electrolytes and separators for battery applications. *Advanced Functional Materials*. 2021;31:2005646.
25. Varshney PK, Gupta S. Natural polymer-based electrolytes for electrochemical devices: a review.

- Ionics. 2011;17:479–83.
26. Pawlicka A, Mattos RI, Tambelli CE, Silva IDA, Magon CJ, Donoso JP. Magnetic resonance study of chitosan bio-membranes with proton conductivity properties. *Journal of Membrane Science*. 2013;429:190–6.
 27. Yue Z, Cowie JM. Synthesis and characterization of ion conducting cellulose esters with PEO side chains. *Polymer*. 2002;43:4453–60.
 28. Ramesh S, Liew CW, Arof AK. Ion conducting corn starch biopolymer electrolytes doped with ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011;357(21):3654–60.
 29. Alves RD, Rodrigues LC, Andrade JR, Pawlicka A, Pereira L, Martins R, et al. Study and characterization of a novel polymer electrolyte based on agar doped with magnesium triflate. *Molecular Crystals and Liquid Cryst*. 2013;570:1–11.
 30. Alves RD, Rodrigues LC, Andrade JR, Fernandes M, Pinto J V., Pereira L, et al. Gelatin_nZn(CF₃SO₃)₂ polymer electrolytes for electrochromic devices. *Electroanalysis*. 2013;25:1483–90.
 31. Pereira RFP, Silva MM, de Zea Bermudez V. Bombyx mori Silk Fibers: An outstanding family of materials. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2015;300:1171–98.
 32. Monisha S, Mathavan T, Selvasekarapandian S, Milton Franklin Benial A, Aristatil G, Mani N, et al. Investigation of bio polymer electrolyte based on cellulose acetate-ammonium nitrate for potential use in electrochemical devices. *Carbohydrate Polymers*. 2017;157:38–47.
 33. PURE SERICIN™ LABO [Internet]. Available from: <https://www.puresericin.com/en/pure-sericin/>
 34. Sehnal F, Žurovec M. Construction of silk fiber core in lepidoptera. *Biomacromolecules*. 2004;5:666–74.
 35. Shimura K, Kikuchi A, Ohtomo K, Katagata Y, Hyodo A. Studies on Silk Fibroin of Bombyx mori. I. fractionation of fibroin prepared from the posterior silk gland. *Journal Biochemolecules*. 1976;80:693–702.
 36. Tanaka K, Kajiyama N, Ishikura K, Waga S, Kikuchi A, Ohtomo K, et al. Determination of the site of disulfide linkage between heavy and light chains of silk fibroin produced by Bombyx mori. *Biochimica et Biophysica Acta*. 1999;1432:92–103.

37. Tanaka K, Inoue S, Mizuno S. Hydrophobic interaction of P25, containing Asn-linked oligosaccharide chains, with the H-L complex of silk fibroin produced by *Bombyx mori*. *Insect Biochemistry and Molecular Biology*. 1999;29:269–76.
38. Simmons A, Ray E, Jelinski LW. Solid-State ^{13}C NMR of *Nephila clavipes* dragline silk establishes structure and identity of crystalline regions. *Macromolecules*. 1994;27:5235–7.
39. Simmons AH, Michal CA, Jelinski LW. Molecular orientation and two-component nature of the crystalline fraction of spider dragline silk. *Science*. 1996;271:84–7.
40. Pereira RFP, Gonçalves R, Gonçalves HMR, Correia DM, Costa CM, Silva MM, et al. Plasma-treated *Bombyx mori* cocoon separators for high-performance and sustainable lithium-ion batteries. *Materials Today Sustainability*. 2020;9:100041.
41. Sacco A. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to investigate the electroreduction of carbon dioxide: A short review. *Journal of CO₂ Utilization*. 2018;27:22–31.
42. Ratnakumar BV, Smart MC, Surampudi S. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications to lithium ion cells. *Proceedings of the Annual Battery Conference on Applications and Advances*. 2002;273–7.
43. Alves RDC. Preparação e caracterização de electrólitos poliméricos para aplicação em dispositivos. Tese de mestrado. Universidade do Minho; 2011.
44. Akash MSH, Rehman K. Essentials of pharmaceutical analysis. *Essentials of Pharmaceutical Analysis*. 2020. 1–222 p.
45. Rocha FS, Gomes AJ, Lunardi CN, Kaliaguine S, Patience GS. Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy-UV-Vis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2018;96:2512–7.
46. Vinodhini PA, K. S, Thandapani G, P.N. S, Jayachandran V, Sukumaran A. FTIR, XRD and DSC studies of nanochitosan, cellulose acetate and polyethylene glycol blend ultrafiltration membranes. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017 Nov;104:1721–9.
47. Dole MN, Patel PA, Sawant SD, Shedpure PS. Advance applications of fourier transform infrared spectroscopy. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*. 2011;7:159–66.

48. Ramohlola KE, Iwuoha EI, Hato MJ, Modibane KD. Instrumental techniques for characterization of molybdenum Disulphide Nanostructures. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2020;2020:1–29.
49. Barrios VAE, Méndez JRR, Aguilar NVP, Espinosa GA, Rodríguez JLD. FTIR - An essential characterization technique for polymeric materials, *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, Theophile Theophanides. IntechOpen; 2012.
50. Trache A, Meininger GA. Atomic force microscopy (AFM). *Current Protocols in Microbiology*. 2008;8:1–17.
51. Rohl AN, Langer AM. Identification and quantitation of asbestos in talc. *Environmental Health Perspectives*. 1974:95–109.
52. Sampaio JHP. Detecção de fibras de amianto em materiais sólidos da construção civil por microscopia ótica de luz polarizada (MOLP). Tese de mestrado. Universidade do Minho; 2016.
53. Sionkowska A, Planecka A. The influence of UV radiation on silk fibroin. *Polymer Degradation and Stability*. 2011;96:523–8.
54. Abdel-Fattah WI, Atwa N, Ali GW. Influence of the protocol of fibroin extraction on the antibiotic activities of the constructed composites. *Progress in Biomaterials*. 2015;4:77–88.
55. Ha S-W, Tonelli AE, Hudson SM. Structural studies of bombyx mori silk fibroin during regeneration from solutions and wet fiber spinning. *Biomacromolecules*. 2005;6:1722–31.
56. Pereira RFP, Sentanin F, Pawlicka A, Gonçalves MC, Silva MM, de Zea Bermudez V. Smart windows prepared from bombyx mori silk. *ChemElectroChem*. 2016;3:1084–97.
57. Lam TT, Vickery T, Tuma L. Thermal hazards and safe scale-up of reactions containing dimethyl sulfoxide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006;85:25–30.

6. Anexos

Tabela A1. Dados referentes à análise dos termogramas de DSC obtidos para os eletrólitos preparados.

	Zona 1				Zona 2				Zona 3
	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{peak} (°C)	ΔH (J g ⁻¹)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{peak} (°C)	ΔH (J g ⁻¹)	T _{onset} (°C)
SF@	47,2	134,36	92,56	-189,63	-	-	-	-	271,72
SF@G	52,23	139,15	101,22	-163,14	-	-	-	-	220,40
SF@D	67,61	141,43	109,54	-207,55	156,57	198,88	180,35	-17,80	270,10
SF@G@D	80,91	144,06	115,32	-128,54	191,43	220,92	207,91	-0,95	257,46
SF@G@D@Li _{10%}	92,47	157,55	127,04	-311,46	185,97	252,61	216,29	-37,83	276,73
SF@G@D@Li _{30%}	75,81	154,17	120,09	-248,95	189,48	228,27	210,13	-7,69	257,91
SF@G@D@Li _{50%}	70,55	144,92	112,62	-262,34	172,40	219,11	210,22	-2,61	224,08
SF@G@D@Li _{70%}	69,57	148,65	115,25	-216,29	-	-	-	-	232,92
SF@G@D@Li _{90%}	110,10	157,41	129,98	-271,28	-	-	-	-	224,16