

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

**PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE HIDROGÉIS PARA APLICAÇÃO EM
JANELAS INTELIGENTES**

IGOR TENÓRIO SOARES

Rio de Janeiro

2018

IGOR TENÓRIO SOARES

**PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE HIDROGÉIS PARA APLICAÇÃO EM
JANELAS INTELIGENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof^a Dra. Maria de Fátima Vieira Marques

Rio de Janeiro

2018

CIP - Catalogação na Publicação

S676p Soares, Igor Tenório
PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE HIDROGÉIS PARA
APLICAÇÃO EM JANELAS INTELIGENTES / Igor Tenório
Soares. -- Rio de Janeiro, 2018.
89 f.

Orientadora: Maria de Fátima Vieira Marques .
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. janela inteligente. 2. nanotecnologia. 3.
hidrogel. 4. óxido de grafite. I. Marques , Maria de
Fátima Vieira , orient. II. Título.

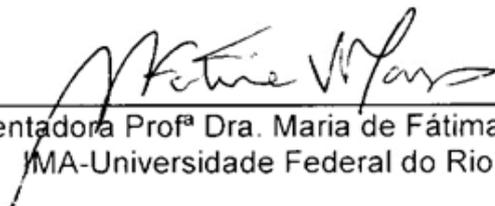
IGOR TENÓRIO SOARES

**PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE HIDROGÉIS PARA APLICAÇÃO EM
JANELAS INTELIGENTES**

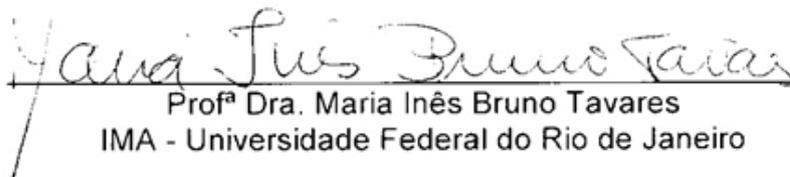
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovado em: 23/02/2018.

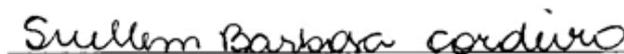
BANCA EXAMINADORA



Orientadora Profª Dra. Maria de Fátima Vieira Marques
IMA-Universidade Federal do Rio de Janeiro



Profª Dra. Maria Inês Bruno Tavares
IMA - Universidade Federal do Rio de Janeiro



Profª Dra. Suellem Barbosa Cordeiro
Universidade do Estado do Rio de Janeiro



Dra. Clara Muniz da Silva de Almeida
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

Dedico este trabalho aos meus pais, Aldeir e Vera,
que me ensinam sobre as coisas mais profundas da vida,
me apresentando um caminho sobremodo excelente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que é o motivo que me faz levantar todas as manhãs com fé, esperança e amor para viver o que me cabe.

Aos meus pais, que sempre deram seu melhor para me oferecer todo o suporte necessário à minha realização pessoal e acadêmica; que me amam, cuidam de mim e se esforçam para me fazer crescer em todas as áreas da vida.

Aos meus irmãos, Keren, Thaís e Rafael, que sempre me incentivam, divertem e tornam a minha vida muito mais feliz.

À minha orientadora, Professora Maria de Fátima, pela paciência em me moldar durante esses dois anos de trabalho. Sua orientação foi maravilhosa!

A todos os meus colegas de classe, que se tornaram verdadeiros amigos e grandes exemplos, me fazendo amar mais o que faço, por ter a companhia de pessoas maravilhosas como eles.

Aos meus colegas do laboratório J-122 por proporcionar um ambiente de trabalho agradável e descontraído.

À minha amiga Jéssica Rabelo, pela parceria infalível e atitudes que sempre me ensinam.

Aos membros da banca de defesa de dissertação, Maria Inês, Suellem e Clara, por terem aceitado participar da banca de defesa desta dissertação, contribuindo para o refinamento deste projeto.

Ao Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia pelas técnicas de caracterização de materiais cedidas para a realização do presente trabalho.

Ao Instituto Militar de Engenharia por fornecer a estrutura necessária para a realização dos testes dos dispositivos SPD produzidos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pela bolsa complementar.

RESUMO

As Janelas Inteligentes do tipo SPD (Dispositivo de Partículas Suspensas) possuem camada ativa composta por um gel polimérico, onde estão aprisionadas nanopartículas que podem ser orientadas na presença de um campo elétrico. Este trabalho investiga a utilização do óxido de grafite reduzido (rGO) e do híbrido óxido de grafite reduzido/dióxido de titânio (rGO/TiO₂) como partículas sensíveis a estímulos elétricos, permitindo que a transmitância do dispositivo seja controlada em relação à corrente elétrica aplicada no sistema. Além disso, foi verificado também o desempenho de hidrogéis à base de amilopectina e poli(álcool vinílico) (PVA) como matrizes desta camada ativa, onde estarão aprisionadas as nanopartículas. Esse sistema proposto tem o objetivo de obter um produto mais eficiente e economicamente acessível, pois as janelas SPD comercializadas atualmente possuem alto custo e eficiência mediana, quando comparada a outros tipos de janelas inteligentes.

As partículas foram sintetizadas e caracterizadas pelas técnicas de microscopia óptica, difração de raios X, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e espectroscopia Raman. E os hidrogéis foram sintetizados e caracterizados segundo sua capacidade de absorção e suas propriedades mecânicas, térmicas, estruturais e químicas.

Os dispositivos montados utilizando como camada ativa os hidrogéis produzidos foram testados e revelaram que o rGO respondeu aos estímulos elétricos aplicados de forma mais eficiente do que o híbrido rGO/TiO₂, porém os resultados mostraram que, para que os dispositivos apresentassem um comportamento ainda melhor, seria ideal a utilização de hidrogéis de maior transparência. Devido a isso, foi realizado também um estudo utilizando apenas o PVA como componente polimérico, verificando as características dos materiais produzidos utilizando diferentes concentrações de agente reticulante.

Palavras-chave: janela inteligente, hidrogel, óxido de grafite, nanotecnologia.

ABSTRACT

SPD (Suspended Particle Device) smart windows have an active layer composed of a polymeric gel, where nanoparticles are trapped and can be oriented in the presence of an electric field. This work investigates the use of reduced graphite oxide (rGO) and hybrid reduced graphite oxide/titanium dioxide (rGO/TiO₂) as particles sensitive to electrical stimuli, allowing the transmittance of the device to be controlled in relation to the applied electric current in the system. In addition, the performance of amylopectin and polyvinyl alcohol (PVA) based hydrogels was also verified as the matrices of this active layer, where the nanoparticles will be trapped. All of this was proposed with the objective of obtaining a more efficient and economically accessible product, since SPD windows currently commercialized have a high cost and medium efficiency compared to other types of smart windows.

The particles were synthesized and characterized by optical microscopy, X-ray diffraction, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, X-ray excited photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy. And the hydrogels were synthesized and characterized by their absorption capacity and their mechanical, thermal and structural properties.

The devices assembled using as active layer the produced hydrogels were tested and revealed that rGO responded to electrical stimuli applied more efficiently than the rGO/TiO₂ hybrid, but the results showed that, for a better performance of devices, the use of more transparent hydrogels would be ideal. Due to this, a study using only PVA as a polymer component was carried out, verifying the characteristics of the materials produced using different concentrations of crosslinking agent.

Keywords: smart window, hydrogel, graphite oxide, nanotechnology.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	OBJETIVOS	12
2.1.	OBJETIVO GERAL	12
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1.	JANELAS INTELIGENTES	13
3.1.1.	Janelas do tipo Dispositivo de Partículas Suspensas (SPD)	14
3.2.	ATUALIDADES EM JANELAS INTELIGENTES DO TIPO SPD	14
3.3.	GRAFENO	20
3.3.1.	Estrutura do grafeno	21
3.3.2.	Obtenção do grafeno	22
3.3.2.1	Redução do óxido de grafeno	22
3.3.2.1.1	<i>Redução térmica do óxido de grafeno</i>	24
3.3.3.	Aplicação do grafeno em janelas inteligentes do tipo SPD	26
3.4.	HIDROGÉIS	29
3.4.1.	Hidrogéis à base de poli(álcool vinílico)	29
3.4.2.	Hidrogéis à base de amido	31
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1.	MATERIAIS	32
4.2.	EQUIPAMENTOS	33
4.3.	METODOLOGIA	33
4.3.1.	Produção das partículas de óxido de grafeno reduzido (rGO)	34
4.3.2.	Produção das partículas de óxido de grafeno reduzido/óxido de titânio (rGO/TiO₂)	34
4.3.3.	Produção da solução de agente reticulante (solução GA)	35
4.3.4.	Produção dos hidrogéis de amilopectina/poli(álcool vinílico) (HG WM/PVA)	35
4.3.5.	Montagem dos dispositivos na configuração FTO	35
4.3.6.	Montagem dos dispositivos na configuração Ag	36
4.3.7.	Produção de ligações cruzadas no poli(álcool vinílico)	36
5.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS	36
5.1.	ANÁLISE TERMO DINÂMICO-MECÂNICA	36

5.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	37
5.3.	CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL.....	37
5.4.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	37
5.5.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	37
5.6.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....	38
5.7.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL- INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	38
5.8.	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X.....	38
5.9.	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	39
5.10.	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	39
5.11.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	39
5.12.	MICROSCOPIA ÓPTICA	39
5.13.	VERIFICAÇÃO DO GRAU DE INCHAMENTO	39
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
6.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS	40
6.1.1.	Microscopia eletrônica de varredura	40
6.1.2.	Difratometria de raios X	42
6.1.3.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	43
6.1.4.	Microscopia óptica e espectroscopia Raman	46
6.1.5.	Microscopia de força atômica	49
6.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS UTILIZADOS.....	51
6.2.1.	Difratometria de raios X	51
6.2.2.	Análise termogravimétrica	52
6.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS PRODUZIDOS	52
6.3.1.	Grau de inchamento	53
6.3.2.	Difratometria de raios X	54
6.3.3.	Análise termogravimétrica	55
6.3.4.	Calorimetria de varredura diferencial	56
6.3.5.	Análise termo dinâmico-mecânica	57
6.3.6.	Teste de desempenho dos dispositivos montados	59
6.4.	PRODUÇÃO DE LIGAÇÕES CRUZADAS NO PVA.....	61
6.4.1.	Grau de inchamento	62
6.4.2.	Difratometria de raios X	63

6.4.3. Espectrometria de absorção no infravermelho por transformada de Fourier	64
6.4.4. Espectrometria de absorção no ultravioleta-visível	66
6.4.5. Análise termogravimétrica	67
6.4.6. Calorimetria de varredura diferencial	69
6.4.7. Análise termo dinâmico-mecânica	71
7 CONCLUSÃO	73
8 SUGESTÕES	73
REFERÊNCIAS	75
APÊNDICE A – IMAGENS DOS DISPOSITIVOS MONTADOS E TESTADOS	86
APÊNDICE B – CURVAS COMPLETAS DE DSC DAS AMOSTRAS DE PVA	87

1. INTRODUÇÃO

Com todo o desenvolvimento da sociedade, é inevitável que surjam sempre novas necessidades tecnológicas que, muitas das vezes, só podem ser supridas com a criação de novos materiais. Diversos tipos de aplicações exigem a utilização de materiais com propriedades singulares e não usuais, por isso, a nanotecnologia desponta não mais como uma área do desenvolvimento, mas sim como a base do avanço tecnológico atual, pois o efeito de superfície da matéria em nanoescala frequentemente confere ao material propriedades diferenciadas, trazendo inúmeras possibilidades (LIN; HUANG; DUFRESNE, 2012; YIN; TALAPIN, 2013).

Dentre essas aplicações específicas, encontra-se uma classe de produtos conhecidos como “janelas inteligentes”, que respondem de certa forma desejada a um estímulo externo, seja este estímulo óptico, térmico ou elétrico (KAMALISARVESTANI *et al.*, 2013; GRANQVIST, 2014).

Para que se possa alcançar este tipo de tecnologia, é necessária a ação conjunta de materiais com propriedades distintas, o que leva à produção de materiais compósitos. Porém, os compósitos tradicionais não são indicados para utilização em janelas inteligentes, devido às suas propriedades ópticas, sendo normalmente opacos, pois quando os domínios da fase dispersa têm dimensões similares aos comprimentos de onda na luz visível, a passagem desta é bloqueada, mesmo que a matriz seja composta de um material naturalmente transparente. Com isso, os nanocompósitos se tornam necessários, pois as descontinuidades presentes no material (fase dispersa) possuem dimensões menores que a faixa de comprimentos de onda na luz visível, o que não eliminaria a transparência do mesmo.

Toda esta tecnologia envolvida para a produção de janelas inteligentes agrega alto valor ao produto; e para torná-lo mais acessível, é necessário que as pesquisas nesta área continuem avançando à procura de novas rotas de produção com elevada eficiência.

Uma ótima opção de carga nanométrica para produção de nanocompósitos poliméricos com aplicação em janelas inteligentes seria o grafeno ou alguns materiais híbridos do mesmo (TU *et al.*, 2012), devido à sua transparência e capacidade de responder a estímulos elétricos externos (WANG, 2009).

Aliado a isso, para a produção deste tipo de dispositivo inteligente, se faz necessária a utilização de uma matriz de natureza polimérica que seja transparente no estado de gel polimérico. A partir destas exigências, foi pensado para este trabalho a produção de materiais à base de poli(álcool vinílico) e amilopectina, os quais permitem o uso de água como solvente para a formação de hidrogéis, tornando o sistema mais seguro e “limpo” (PAL; BANTHIA; MAJUMDAR, 2006).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de hidrogéis à base de amilopectina e poli(álcool vinílico) contendo partículas de óxido de grafite reduzido (rGO) e do híbrido de óxido de grafite/óxido de titânio (rGO/TiO₂) aprisionadas na estrutura reticulada, visando a sua aplicação como camada ativa de janelas inteligentes do tipo SPD.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar partículas de rGO e rGO/TiO₂ e avaliar as características morfológicas, químicas e estruturais das mesmas;
- Produzir os hidrogéis à base de amilopectina e poli(álcool vinílico) sem e com as partículas;
- Verificar o grau de inchamento dos hidrogéis produzidos e caracterizá-los segundo suas propriedades estruturais, químicas, térmicas e mecânicas;
- Avaliar o desempenho dos hidrogéis produzidos como camada ativa de janelas inteligentes;
- Produzir amostras de poli(álcool vinílico) com diferentes teores de ligações cruzadas, na ausência de amilopectina;
- Caracterizar estas amostras segundo suas propriedades estruturais, químicas, ópticas, térmicas e mecânicas, além de verificar se houve formação de hidrogéis e o seu grau de inchamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. JANELAS INTELIGENTES

Para uma boa relação entre a sociedade e o meio-ambiente, muitas questões são discutidas para encontrar alternativas sustentáveis em muitos processos e sistemas necessários para uma vivência cotidiana estável. Assim, duas questões principais são discutidas no setor imobiliário: a necessidade de diminuição da emissão de gases poluentes e a importância do conforto na região interna dos edifícios. Por isso, muitos estudos estão relacionados aos tipos de revestimentos em construções civis que possam colaborar para o suprimento destas necessidades (LOONEN *et al.*, 2014).

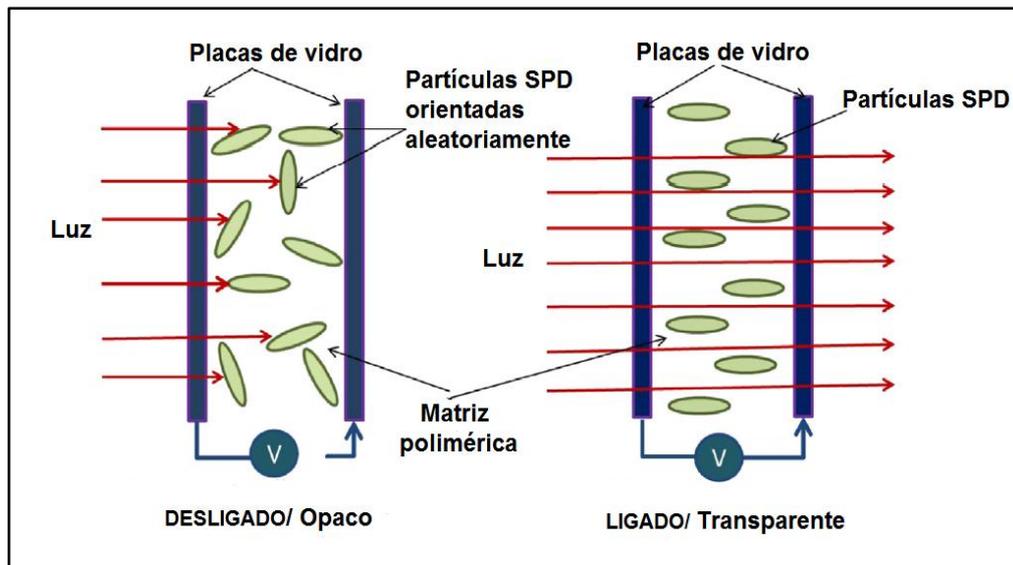
Uma excelente solução para estas questões são as janelas inteligentes, que são produtos de alta tecnologia e de grande importância para o controle do consumo energético, podendo exercer influência sobre a quantidade de energia térmica fornecida para a parte interna de edifícios. Além disso, são úteis para controlar também a transparência a determinadas faixas de comprimento de onda da luz, principalmente a luz visível (YE *et al.*, 2013). Esta opção pode diminuir drasticamente o consumo anual de energia nos edifícios devido ao decréscimo nos gastos com aparelhos utilizados para climatização de ambientes (DUSSAULT; GOSSELIN; GALSTIAN, 2012) e, além disso, descarta a utilização de persianas, cortinas e películas de escurecimento.

As janelas inteligentes podem ser ativas ou passivas; estas últimas reagem diretamente com a radiação incidente, enquanto as ativas são modificadas pela ação de estímulos programados que podem ser ativados e desativados por um operador. Os principais tipos de janelas passivas são: termocrômica (TC – *thermochromic*), termotrópica (TT – *thermotropic*) e fotocrômica (PC – *photochromic*). E as principais janelas ativas são: eletrocromica (EC – *electrochromic*), cristal líquido disperso em polímero (PDLC – *polymer dispersed liquid crystal*) e dispositivo de partículas suspensas (SPD – *suspended particle device*). Alguns estudos comparativos mostram que as janelas inteligentes ativas são preferíveis, na maioria dos casos, de acordo com sua eficiência energética e controle do brilho (FAVOINO *et al.*, 2016).

3.1.1. Janelas do tipo Dispositivo de Partículas Suspensas (SPD)

A Figura 1 mostra um esquema de funcionamento de janelas inteligentes do tipo SPD.

Figura 1. Estados ligado e desligado de janelas inteligentes do tipo SPD.



Adaptado de: GHOSH; NORTON; DUFFY (2016a).

As janelas SPD são também comutáveis e acionadas eletricamente, mudando sua transmitância com a aplicação de uma corrente alternada através de dois eletrodos transparentes. A matriz da camada ativa do dispositivo é um polímero reticulado, onde estão aprisionadas gotículas de uma suspensão líquida de partículas de um poli-halogeneto (*polyhalide*). As partículas suspensas são menores que 200 nanômetros e podem livremente executar movimentos de rotação no meio, mas quando há presença de um estímulo elétrico, elas são orientadas, possibilitando a passagem da luz. Assim como nas janelas PDLC, a mudança do dispositivo entre os estados opaco e transparente é imediata, e não há gastos de energia para manter o estado opaco (GHOSH; NORTON; DUFFY, 2016a).

3.2. ATUALIDADES EM JANELAS INTELIGENTES DO TIPO SPD

O início da tecnologia de janelas inteligentes foi na década de 1970, ganhando popularidade na década seguinte, porém o progresso nesta área tem sido lento. Pouca informação é encontrada sobre recentes desenvolvimentos de

dispositivos SPD, pois esta tecnologia é patenteada pela empresa *Research Frontiers Inc.* (Nova Iorque, EUA) e seus licenciados. Mas sabe-se que o tempo de resposta destes dispositivos aos estímulos elétricos aplicados é de 100-200 milissegundos e que requerem 65-220 V para o seu funcionamento (BAETENS; JELLE; GUSTAVSEN, 2010).

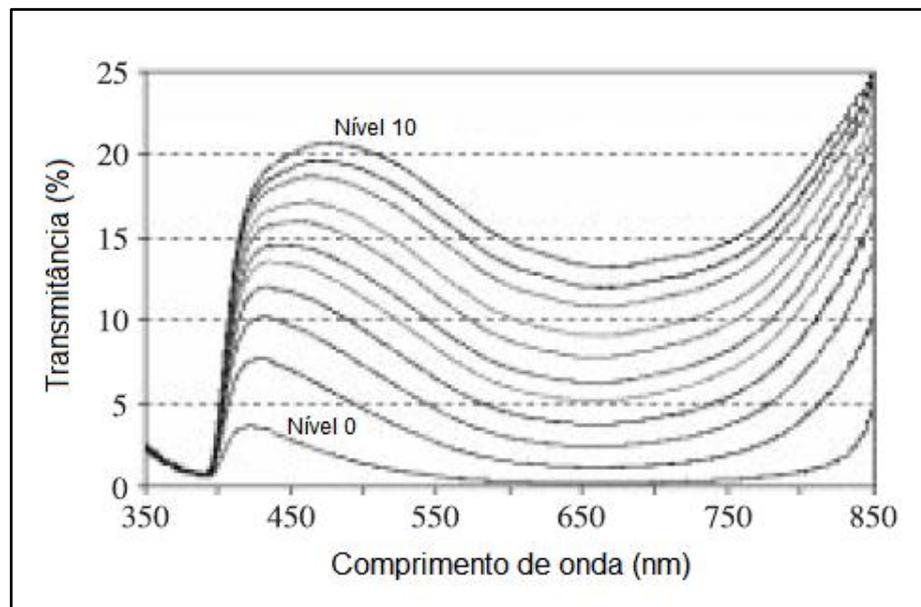
Um grupo de autores descreve o modo de preparo de um produto comercial da empresa CRICURSA (Cristales Curvados SA, Espanha), licenciada da Research Frontiers. O filme foi produzido por meio de uma matriz polimérica reticulada, com gotas dispersas de uma suspensão líquida de partículas de poli-halogeneto. O primeiro passo é a síntese de uma resina (matriz) com grupos fenila pendentos. Para isso, dissolveu-se um fotoiniciador em 1mL de tetrahidrofurano (THF) e adicionou-se 1 g da resina. A mistura foi homogeneizada e deixada num forno a vácuo a 90 °C, sob pressão reduzida durante 1 h. Um polímero espessante e uma pasta de cristais de poli-iodeto de ácido dicarboxílico de pirazina foram adicionados a 0,182 g de um segundo polímero espessante com uma massa molar que conduz à viscosidade decrescente das cápsulas que contêm os cristais e à redução do seu tempo de resposta a uma tensão elétrica aplicada externamente ao material. A mistura foi espalhada sobre uma placa de vidro revestida com ITO (óxido de índio-estanho) utilizando uma vareta de vidro e exposta à radiação UV durante 30 segundos para curá-la. O endurecimento foi realizado com uma segunda placa de vidro revestida com ITO sobre a mistura. O índice de refração do sistema corresponde a 0,005, e as gotículas foram especificadas em torno de 1µm de tamanho. Ambos os parâmetros produziram um dispositivo de tom azulado (VERGAZ *et al.*, 2008).

Em outro trabalho, o mesmo grupo expõe resultados de caracterizações deste produto, que consistia numa camada ativa de 300 µm de espessura e área de 28x22 cm² entre duas placas de material plástico, revelando um padrão de transmitância em função do comprimento de onda incidente sobre o dispositivo muito semelhante em vários níveis de voltagem aplicada, como mostra a Figura 2. Além disso, foi demonstrado o comportamento linear da variação da transmitância em função da voltagem, tomando como base o comprimento de onda de 600 nm (Figura 3).

Por permitirem rápida modulação controlada por voltagem, os sistemas SPD são bastante estudados, sendo de grande interesse comercial. Estudos sobre o coeficiente de transferência de calor de janelas inteligentes do tipo SPD têm sido

conduzidos, sendo aplicados no controle da temperatura interna dos ambientes, aumentando o conforto e diminuindo a demanda de aparelhos climatizadores, tanto os aquecedores quanto os refrigeradores de ar. Os resultados desses estudos mostraram que o coeficiente de transferência de calor para o dispositivo SPD foi de $5,9 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, tendo sido comparado com uma janela de vidro duplo, que revelou um resultado de $2,98 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$. Foi testada também uma janela de SPD com vidro duplo, que apresentou coeficiente de $1,99 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$. A Figura 4 mostra imagens do dispositivo SPD que foi utilizado nestes estudos (GHOSH; NORTON; DUFFY, 2015).

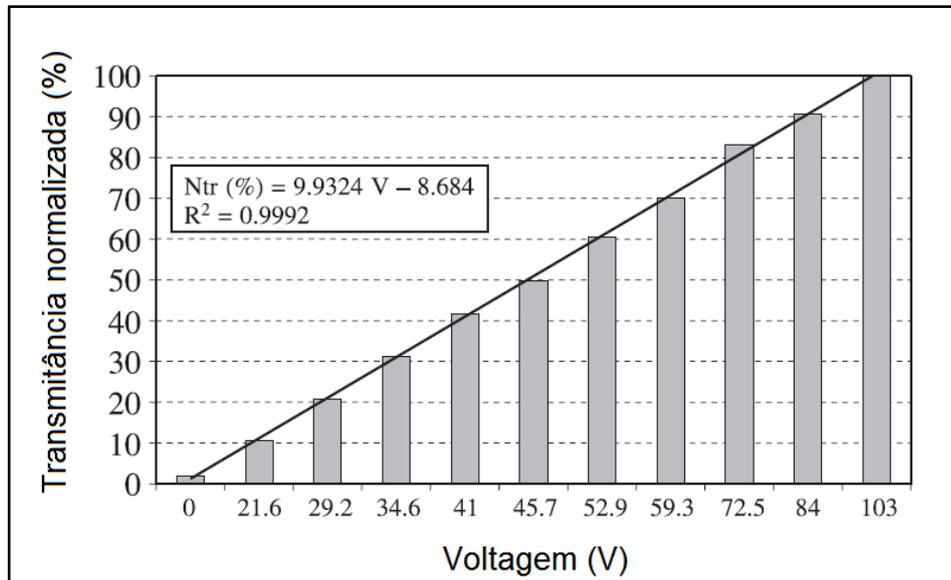
Figura 2. Espectro de transmitância do dispositivo SPD para diferentes níveis de voltagem aplicada.



Adaptado de: VERGAZ *et al.* (2007).

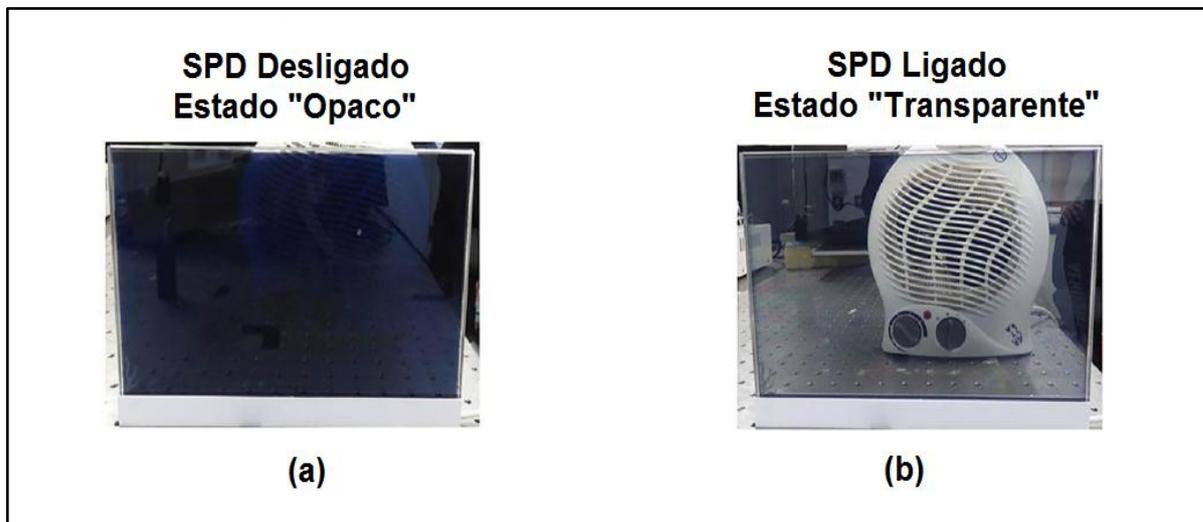
Foi realizada também a combinação de dispositivos SPD com janelas a vácuo (*vacuum glazing*), revelando um coeficiente de transferência de calor variando entre $1,0$ - $1,4 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$. Neste trabalho, foram comparados os resultados de duas conformações: na primeira, a face SPD estava virada para o ambiente interno; e na segunda, para o externo. As duas conformações mostraram desempenhos bastante similares, tanto no estado ligado, como no desligado (GHOSH; NORTON; DUFFY, 2016b). É importante ressaltar que uma janela a vácuo consiste em duas placas transparentes paralelas separadas por um espaço vazio, ou seja, evacuado a uma determinada pressão, permitindo a eliminação da transferência de calor por convecção e condução gasosa (CUCE, E.; CUCE, P. M., 2016).

Figura 3. Comportamento linear da variação da transmitância do dispositivo SPD à luz de comprimento de onda de 600 nm em função do nível de voltagem aplicada. Em evidência estão a equação da reta traçada e a representação de sua linearidade.



Fonte: VERGAZ *et al.* (2007).

Figura 4. Fotografias de dispositivo SPD nos estados (a) "opaco" e (b) "transparente".



Adaptado de: GHOSH; NORTON; DUFFY (2015).

Foi também realizado um estudo com o objetivo de verificar a transmitância espectral total e difusa, além da dependência angular de dispositivos SPD. Os resultados mostraram alta modulação para a luz visível com notável escurecimento dos dispositivos, porém a atividade foi quase nula na região do infravermelho. Estes dados foram utilizados para formular um modelo teórico que forneceu uma descrição quantitativa dos coeficientes de absorção e espalhamento, ou seja, do desempenho

óptico detalhado destas janelas. Estas informações tornam possível que se projete e otimize dispositivos através de modelos computacionais, partindo de parâmetros básicos que descrevem as propriedades ópticas das nanopartículas utilizadas para a construção do produto (BARRIOS *et al.*, 2013).

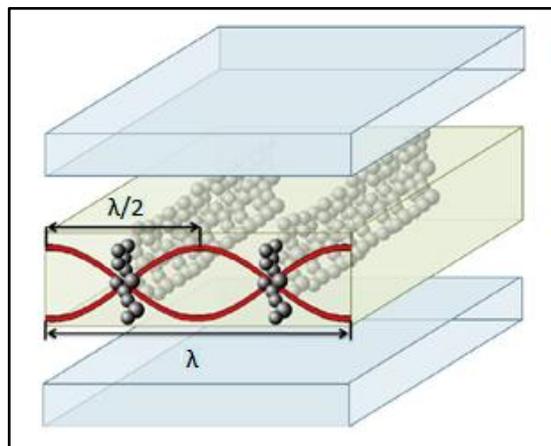
A partir dos resultados do trabalho em que foi descrita a performance óptica teórica dos dispositivos SPD, foram realizados cálculos para prever componentes diretos, totais e difusos de transmitância e reflectância, juntamente com o aparecimento de cor e embaçamento, em função da espessura da camada ativa nas janelas. O contraste simulado na transmitância e na reflectância para diferentes espessuras de camada testadas (entre 100 e 800 μm) mostraram que espessuras de 200-300 μm eram as mais adequadas para aplicações de janelas inteligentes do tipo SPD. As principais desvantagens da tecnologia SPD parecem ser os valores relativamente baixos de transmitância luminosa no estado "ligado" (50-60%) e um embaçamento concomitante de alta reflectância (BARRIOS *et al.*, 2015).

Tendo em vista a necessidade de desenvolvimento de produtos sustentáveis e ambientalmente amigáveis, tem sido realizada a combinação da tecnologia de janelas inteligentes ativas com células solares. Assim, a energia utilizada para manter os dispositivos no estado transparente seria limpa e renovável. Foi utilizada uma placa fotovoltaica de 0,3432 m^2 para gerar energia suficiente para controlar um dispositivo SPD de 0,0588 m^2 . Em dias ensolarados, foi necessária uma quantidade de energia menor do que a produzida pela placa fotovoltaica; porém o excedente pôde ser armazenado em baterias para ser utilizado em horário noturno, em dias nublados ou quando a exposição solar esteve inconstante (GHOSH; NORTON; DUFFY, 2016a). Este tipo de combinação tem sido estudado também para janelas inteligentes de outros tipos, como por exemplo, as janelas PDLC (FRIEND *et al.*, 2015).

Uma grande novidade nesta área foi a invenção de dispositivos que, ao invés de responderem a estímulos elétricos, respondem a estímulos acústicos, pois as partículas suspensas são alinhadas por ondas de som. Neste caso, as partículas eram de carbono grafite com diâmetro de 0,5-5 μm e as suspensões testadas eram de 10% em massa de partículas em acetona. Em um compartimento simétrico, um transdutor produziu uma radiação acústica que foi refletida a partir da parede oposta, criando uma onda estacionária. Uma força é então imposta sobre as partículas pela onda estacionária com base em suas coordenadas espaciais, no tamanho das

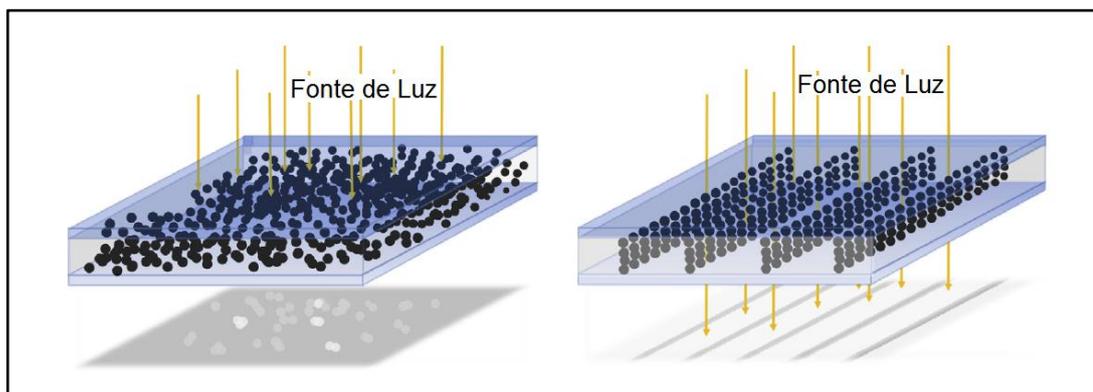
partículas, na densidade e na compressibilidade acústica tanto da partícula como da fonte de radiação. As partículas rígidas e densas migram para as zonas nodais, enquanto as partículas flexíveis e mais leves migram para as zonas anti-nodais (Figura 5). Assim, o carbono foi alinhado através do dispositivo, com espaçamento dependente da frequência da onda sonora controlada pelo gerador. Este alinhamento gera fendas, permitindo a transmissão de luz através do dispositivo, como ilustra a Figura 6 (MORADI; ZAHAB, 2015).

Figura 5. Partículas de carbono alinhadas nas regiões nodais das ondas acústicas.



Adaptado de: MORADI; ZAHAB (2015).

Figura 6. Comparação das partículas dispersas aleatoriamente (esquerda) com as partículas alinhadas (direita) pela radiação acústica.



Fonte: MORADI; ZAHAB (2015).

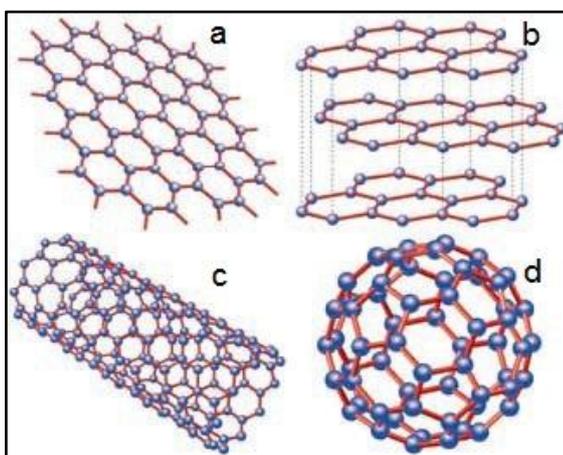
O próprio dispositivo em partículas mostrou ser altamente transparente quando cheio apenas com acetona, com transmitância de 99,3% na gama visível de luz (400-800 nm); já o dispositivo com 10% de partículas de carbono suspensas aleatoriamente mostrou ter somente 1,5% de transmitância. A transmitância

aumentou imediatamente para 85,8% após estimulação com 222 kHz. Em frequências mais elevadas, as partículas alinhadas ocasionaram transmissão de 57,5% para 757 kHz e 63,9% para 1,51 MHz (MORADI; ZAHAB, 2015).

3.3. GRAFENO

É conhecido que os materiais compósitos são extremamente interessantes por apresentarem a possibilidade de combinação das propriedades de dois ou mais materiais diferentes, obtendo-se novos materiais com propriedades não usuais. Nisso destacam-se os nanocompósitos, os quais possuem cargas (fase dispersa) nanométricas com elevada razão de superfície, o que sugere uma maior interação entre as fases da mistura devido à maior interface. Entre as cargas utilizáveis para estes fins, destacam-se aquelas à base de carbono, pois agregam melhoras nas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas de outros materiais, principalmente os poliméricos. Assim, os nanomateriais de carbono (nanotubos, fulerenos e grafeno) são extremamente utilizados para diversos fins, valendo-se de suas altíssimas e singulares propriedades, podendo-se desenvolver tecnologia de ponta em muitas áreas. Dentre as formas alotrópicas do carbono que são comumente utilizadas como cargas de materiais compósitos (Figura 7), o grafeno mostra-se muito versátil, sendo capaz de promover em matrizes poliméricas propriedades elétricas (semicondutividade), baixa permeabilidade, anisotropia em transportes e aumento de propriedades mecânicas, entre outras (TSUKRUK *et al.*, 2014).

Figura 7. Formas alotrópicas do carbono utilizadas como fase dispersa em materiais compósitos: (a) Grafeno, (b) Grafite, (c) Nanotubo de Carbono e (d) Fulereo.



Adaptado de: <<http://www.infoescola.com/compostos-quimicos/grafeno/>>.

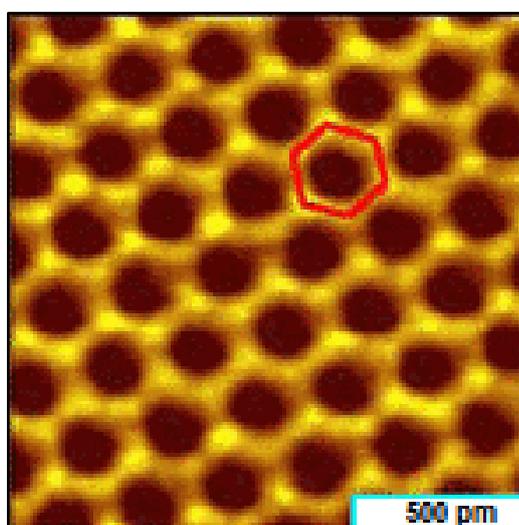
3.3.1. Estrutura do grafeno

Como mostrado na Figura 7, o grafeno pode ser descrito como uma folha de espessura monoatômica, com átomos de carbono ligados entre si sucessivamente, formando células unitárias em forma de hexágonos. Cada átomo de carbono presente na estrutura está ligado a três outros átomos de carbono pela configuração sp^2 (ligações σ); e o orbital p restante forma ligações π , em ressonância ao longo de toda a rede. Esta configuração permite a formação de uma rede completamente conjugada, com uma nuvem eletrônica integrada por onde os elétrons podem fluir livremente. Estas características estruturais fazem do grafeno um material de altíssima condutividade, tanto de eletricidade quanto de calor (UNWIN; GÜELL; ZHANG, 2016).

O grafite é nada mais do que uma série de folhas de grafeno empilhadas uma sobre a outra. Este empilhamento é mantido por interações do tipo van der Waals, que são consideradas fracas quando observadas individualmente. Entretanto, o somatório de interações ao longo de toda uma folha de grafeno com outra resulta em forte atração, que dificilmente é transposta (GEIM; GRIGORIEVA, 2013).

A Figura 8 mostra a imagem de uma folha de grafeno obtida com um microscópio de varredura por tunelamento, revelando a conformação hexagonal das ligações entre os átomos de carbono.

Figura 8. Micrografia em resolução atômica de uma folha de grafeno obtida por microscopia de varredura por tunelamento (STM).



Adaptado de: LI; LUICAN; ANDREI (2009).

3.3.2. Obtenção do grafeno

Há várias formas de obtenção de grafeno, sendo as principais: esfoliação mecânica do grafite, deposição química a vapor e redução do óxido de grafeno; sendo a última destas a mais indicada para produção em grande escala.

O método de esfoliação mecânica do grafite para a obtenção de grafeno foi criado pelos cientistas Novoselov e Geim, ganhadores do Prêmio Nobel no ano de 2010. Este método, chamado de *Scotch-tape*, utiliza uma fita adesiva, que é aderida em duas faces opostas de um cristal de grafite. Puxam-se então as duas extremidades da fita em direções opostas, fazendo com que o cristal seja dividido em duas partes, pois cada uma permanece aderida na fita adesiva, já que a interação entre a superfície do cristal e o material adesivo é mais intensa que as interações de van der Waals entre as lamelas que compõem o cristal. Este procedimento é repetido sucessivas vezes até que sejam obtidas partículas muito pequenas. Neste ponto, seleciona-se uma região da fita que contenha espécies extremamente esfoliadas e pressiona-se esta região contra a superfície do substrato desejado, onde provavelmente, ao retirar a fita, monocamadas de grafeno serão obtidas, além de empilhamentos de poucas camadas (NOVOSELOV, 2011).

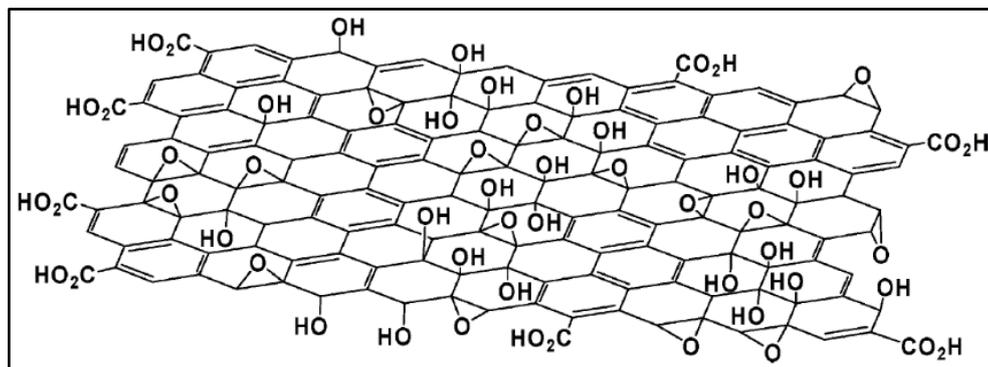
A técnica de deposição química a vapor (CVD – *chemical vapor deposition*) permite a produção de monocamadas e camadas sobrepostas de grafeno com área de vários centímetros quadrados e excelentes propriedades elétricas (mobilidade eletrônica de $3700 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) e ópticas (90% de transparência), podendo ser transferidas de um substrato a outro (OBRAZTSOV, 2009).

3.3.2.1. Redução do óxido de grafeno

Este método consiste em utilizar agentes químicos oxidantes para, a partir do grafite, obter o óxido de grafite, pois com isso, a delaminação da estrutura é facilitada pela presença dos grupos funcionais, sendo necessária uma etapa seguinte para que estes grupos sejam removidos (redução) e a estrutura de ressonância do grafeno seja restabelecida. O óxido de grafeno – material obtido pela delaminação do óxido de grafite – possui também inúmeras utilidades, porém suas propriedades se diferem do grafeno, sendo o óxido um material isolante. Isto se dá porque a presença de grupos funcionais oxigenados (Figura 9) gera uma resistência

à mobilidade dos elétrons através da nuvem eletrônica, pelo fato destes grupos (carboxila, hidroxila e epóxi) serem bastante eletronegativos e desestabilizarem a estrutura sp^2 (RUOFF *et al.*, 2010).

Figura 9. Estrutura do óxido de grafeno: modelo de Lerf-Klinowski.



Fonte: BIELAWSKI *et al.* (2011).

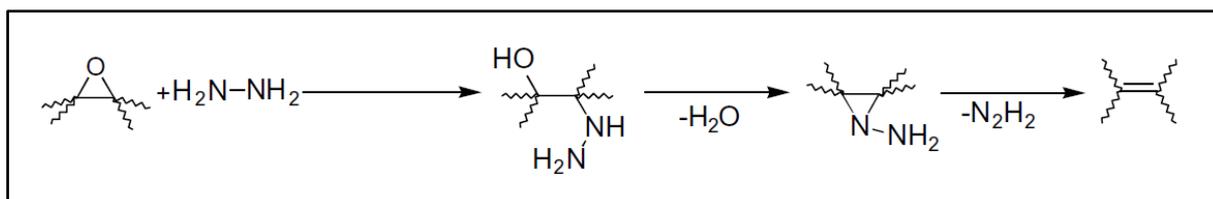
O método mais importante e amplamente aplicado para a síntese de óxido de grafeno foi desenvolvido por Hummers e Offeman em 1958 (método de Hummers). Neste caso, a oxidação do grafite foi realizada por tratamento de pó de grafite em uma solução concentrada de H_2SO_4 contendo $KMnO_4$ e $NaNO_3$, sendo a proporção em massa destes componentes, respectivamente, 1:1:3:0,5. A separação das lamelas pode ocorrer, então, por diversas técnicas mecânicas ou térmicas, mas principalmente por sonicação e/ou agitação mecânica. A proporção de grafite que não sofre delaminação pode ser separada por centrifugação. O método de Hummers, apesar das várias limitações, tem três vantagens importantes em relação aos métodos utilizados anteriormente. Primeiramente, a reação pode ser completada em poucas horas. Em segundo lugar, o $KMnO_4$ substituiu o $KClO_3$ para melhorar a segurança da reação, evitando a formação do gás ClO_2 , que é explosivo. Por fim, o uso de $NaNO_3$, ao invés de HNO_3 , que é volátil, elimina a liberação de vapores ácidos (RUOFF *et al.*, 2010; SHI *et al.*, 2013).

Devido a alguns inconvenientes que ocorrem pelo método de Hummers, tais como a liberação de gases tóxicos (NO_2 e N_2O_4) e a dificuldade na remoção de íons residuais (Na^+ e NO_3^-) da água utilizada para a purificação do produto, muitos estudos têm sido conduzidos com o objetivo de melhorar este método, acrescentando vantagens e eliminando as desvantagens (ZENG *et al.*, 2009; SHI *et al.*, 2013; SHAHRIARY; ATHAWALE, 2014).

Para cientistas e engenheiros que se esforçam para usar grafeno em aplicações de grande escala, a rota química de obtenção do óxido de grafeno é, atualmente, a rota mais óbvia e desejável. O processo de redução está entre as reações mais importantes do óxido de grafeno, até o momento, devido às semelhanças entre o óxido de grafeno reduzido e o grafeno natural. Os métodos de redução podem ser processos químicos ou térmicos, podendo ser combinados a estímulos fotocatalíticos e elétricos, entre outros. Todos estes processos levam a produtos que se assemelham ao grafeno natural em graus variados (alguns muito próximos), particularmente em termos de suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, bem como a sua morfologia superficial (RUOFF *et al.*, 2010; PEI; CHENG, 2012).

Alguns autores concordam que o método químico é o mais vantajoso para a redução do óxido de grafeno, obtendo-se estruturas muito finas e com restabelecimento bastante satisfatório da estrutura eletrônica do material. Um dos mais eficazes reagentes utilizados para obter o óxido de grafeno reduzido é a hidrazina (Figura 10), que deve ser adicionada a uma suspensão aquosa de óxido de grafeno já esfoliado, reagindo assim com os grupos funcionais oxigenados e restaurando a estrutura insaturada e conjugada das lamelas (NGUYEN *et al.*, 2007).

Figura 10. Mecanismo proposto para a reação de redução de epóxi com hidrazina.



Fonte: NGUYEN *et al.* (2007).

3.3.2.1.1. Redução térmica do óxido de grafeno

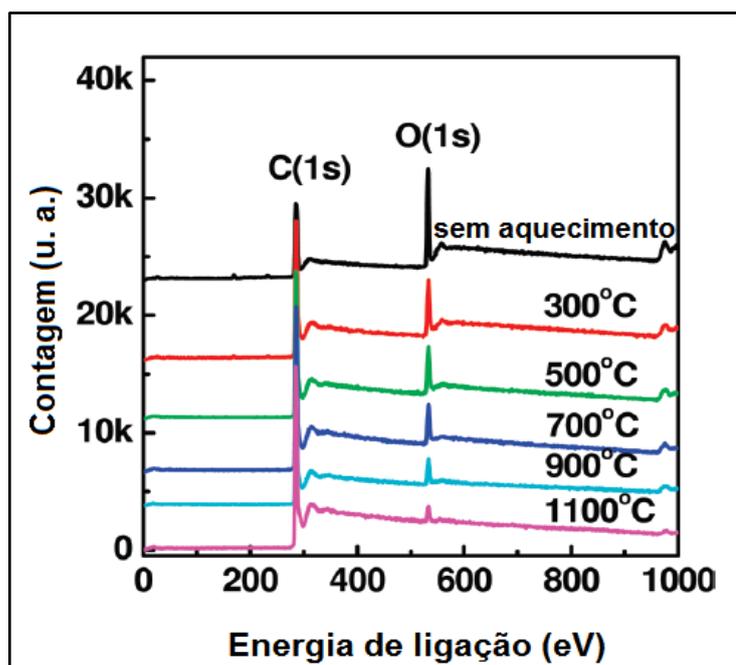
O óxido de grafeno pode ser reduzido também por tratamento térmico e o processo é denominado redução por recozimento térmico. Inicialmente, um rápido aquecimento (> 2000 °C/min) era usado para esfoliar o óxido de grafite e obter grafeno. O repentino aumento da temperatura faz com que os grupos funcionais oxigenados, ligados ao plano de carbono, se decomponham em gases que criam uma enorme pressão entre as camadas empilhadas. O mecanismo de esfoliação é

principalmente a expansão súbita dos gases CO ou CO₂ que se desenvolvem nos espaços interlamelares do óxido de grafite durante o rápido aquecimento (PEI; CHENG, 2012).

A expansão da estrutura e a rápida redução do material fazem desta técnica uma boa opção para a obtenção do grafeno em grande escala, porém as folhas produzidas são pequenas e rugosas porque, como o processo é extremamente violento, alguns átomos de carbono são arrancados da estrutura, podendo dividir e distorcer as folhas. Estes defeitos afetam as propriedades eletrônicas do produto, diminuindo o comprimento do percurso de transporte balístico e introduzindo centros de espalhamento (PEI; CHENG, 2012).

A Figura 11 mostra a influência da temperatura do tratamento térmico sobre a quantidade de grupos funcionais retirados da estrutura do material. As amostras analisadas eram de óxido de grafeno reduzido termicamente a 300, 500, 700, 900 e 1100 °C, como também do material sem qualquer tratamento térmico. Os espectros revelam que, quanto maior a temperatura a que as amostras são submetidas, maior é a saída de oxigênio do material, indicando que temperaturas mais elevadas são necessárias na produção de grafeno por esta rota (DAI *et al.*, 2009).

Figura 11. Análise de XPS de óxido de grafeno antes e após tratamento térmico em diferentes temperaturas e em atmosfera de H₂.

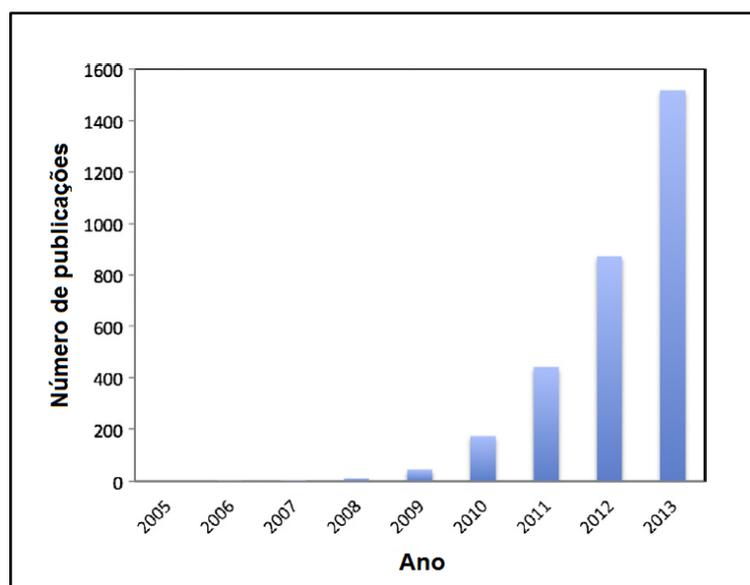


Adaptado de: DAI *et al.*(2009).

3.3.3. Aplicação do grafeno em janelas inteligentes do tipo SPD

Um grande volume de publicações tem sido registrado na área de materiais nanocompósitos à base de grafeno, revelando um intenso interesse pela utilização deste material devido às suas propriedades. A Figura 12 revela este interesse.

Figura 12. Dados retirados da base Web of Knowledge sobre o número de publicações (artigos e revisões) contendo as palavras-chave “graphene” e “(nano)composite(s)” desde 2005 até 2013.

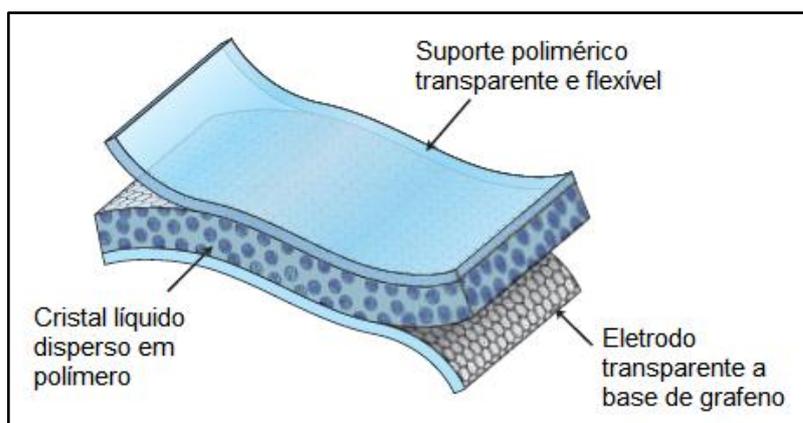


Fonte: TSUKRUK *et al.*(2014).

Em janelas inteligentes, o grafeno pode ser utilizado como eletrodo transparente, obtendo-se produtos flexíveis, como o modelo de dispositivo PDLC mostrado na Figura 13, onde o grafeno é localizado entre o suporte composto de um polímero flexível transparente e o recheio composto pelo cristal líquido disperso em polímero. Isto não seria possível com o uso de ITO como eletrodo, pois este material é rígido, além de possuir alto custo (FERRARI *et al.*, 2010). Assim sendo, esta funcionalidade poderia também ser aplicada a dispositivos SPD, podendo-se desenvolver janelas de formato curvo para automóveis, por exemplo, como também vidraças localizadas em telhados de *designs* não convencionais.

Além disso, uma característica notável do grafeno é que este material pode ser alinhado por ação de um campo elétrico, podendo assim substituir as nanopartículas de poli-halogeneto, comumente utilizadas em dispositivos SPD (WANG *et al.*, 2015).

Figura 13. Esquema da estrutura de um dispositivo PDLC flexível com eletrodo de grafeno.



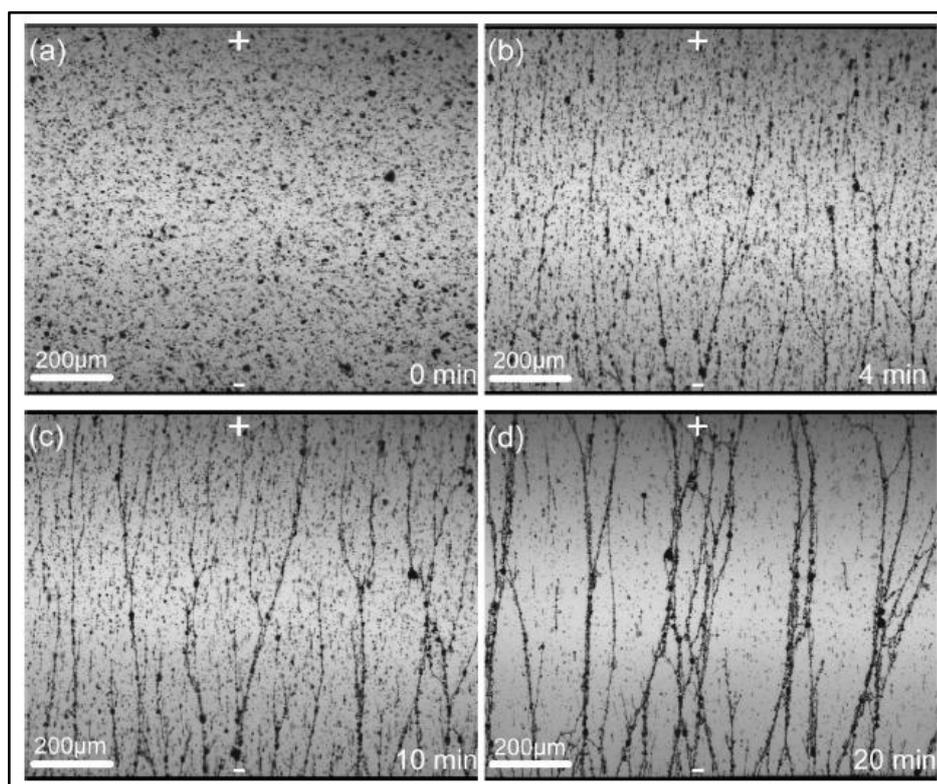
Fonte: FERRARI *et al.* (2010).

Estudos mostram que multicamadas de grafeno dispersas em uma matriz de resina epoxídica líquida podem ser alinhadas quando o nanocompósito é submetido à ação de um campo elétrico produzido por uma corrente alternada com amplitude de 25 V/mm e frequência de 10 kHz (Figura 14). A concentração de grafeno na matriz era de 0,054% (v/v). Após 4 minutos sob a ação do campo elétrico, já era possível observar um alinhamento das lamelas, que era mais claro após 10 minutos, e praticamente completo após 20 minutos. Esta organização das nanopartículas em uma espécie de rede foi possível pela atração dipolo-dipolo entre elas (WANG *et al.*, 2015).

O campo elétrico aplicado ao sistema produz um torque que impulsiona as lamelas de grafeno a descreverem um movimento rotacional, até que estejam alinhadas com o campo. Este movimento leva um tempo determinado para ocorrer, que é dependente da viscosidade da matriz e da frequência de oscilação da corrente alternada (WANG *et al.*, 2015). Levando-se em conta que em um dispositivo SPD as lamelas de grafeno estariam suspensas em um líquido de viscosidade extremamente inferior (solventes orgânicos ou inorgânicos) à da matriz utilizada neste exemplo (resina epoxídica), que é composta por macromoléculas, pode-se esperar que, no caso de janelas inteligentes, a resposta aos estímulos elétricos seja praticamente instantânea. Isto pode ser conjecturado uma vez que as interações intermoleculares presentes no líquido utilizado na composição dos dispositivos SPD são muito menores do que as interações de uma matriz polimérica. Sendo assim, a resistência imposta pelo líquido onde o grafeno estaria suspenso na janela

inteligente seria praticamente nula, quando comparada a do sistema aqui mencionado.

Figura 14. Micrografias ópticas de nanopartículas de grafeno na resina epoxídica líquida (0,054% vol) durante a aplicação do campo elétrico de corrente alternada (25 V/mm): (a) nanopartículas orientadas de forma aleatória antes da aplicação do campo; (b), (c) e (d) após o campo ter sido aplicado durante 4 min, 10 min e 20 min, respectivamente. (A posição dos eletrodos positivos e negativos é indicada nas imagens por "+" e "-").



Fonte: WANG *et al.* (2015).

No caso dos materiais híbridos, o grafeno pode ser utilizado em combinação com óxidos metálicos como, por exemplo, o dióxido de titânio, que apresenta atividade fotocatalítica (FAN *et al.*, 2012), podendo ser aplicado ainda em janelas auto-limpantes, como também a capacidade de refletir parte da radiação luminosa na região do infravermelho (BERDAHL, 1995), podendo bloquear parte da radiação térmica proveniente da luz solar. A utilização destes materiais híbridos pode ser uma solução para o problema de aglomeração das lamelas de grafeno, devido ao impedimento estérico causado pelas nanopartículas ligadas covalentemente às folhas de grafeno (REN *et al.*, 2010).

3.4. HIDROGÉIS

Os hidrogéis são materiais constituídos de macromoléculas hidrossolúveis reticuladas, capazes de absorver água sem que haja dissolução do polímero, devido à presença de ligações cruzadas que formam um retículo tridimensional de massa molar supostamente infinita (AHMED, 2015).

Este tipo de material polimérico é frequentemente estudado para aplicações medicinais, como sistema de liberação controlada de fármacos, por exemplo, devido às propriedades físicas dos hidrogéis, que são similares às de alguns tecidos do corpo humano, além da grande quantidade de água presente em sua estrutura, que faz com que haja baixa tensão interfacial com fluidos biológicos (MANSUR *et al.*, 2008).

Além disso, outras possíveis aplicações para os hidrogéis são: produtos higiênicos, neve artificial (SINGH *et al.*, 2010), selagem de tecidos biológicos (SAXENA, 2010), agricultura, desidratação do carvão, aditivos em alimentos (AHMED, 2015), engenharia de tecidos e medicamentos regenerativos (FAN *et al.*, 2011), diagnósticos (FISCHER *et al.*, 2014), curativos (WANG *et al.*, 2014; KAMOUN *et al.*, 2015), separação de biomoléculas ou células (GUAN *et al.*, 2010) e biosensores (MILLER *et al.*, 2016).

Hidrogéis podem apresentar alta transparência, dependendo do polímero ou da proporção dos polímeros utilizados, já que é possível produzir ligações cruzadas entre tipos diferentes de macromoléculas, que passam a compor, juntas, uma mesma rede tridimensional (PAL; BANTHIA; MAJUMDAR, 2006; AHMED, 2015).

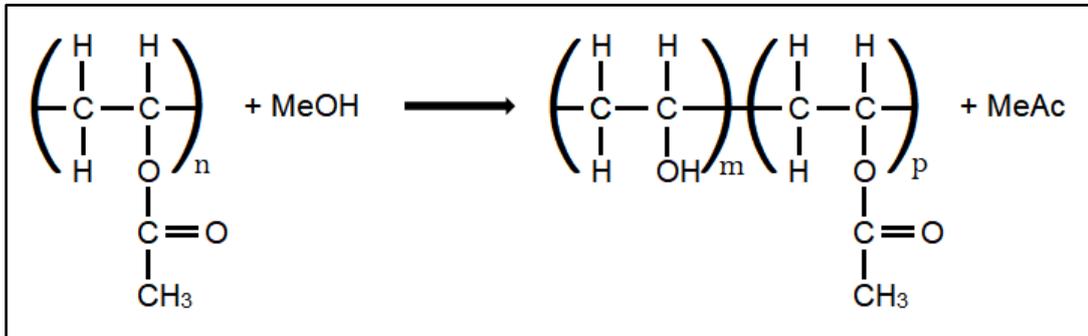
3.4.1. Hidrogéis à base de poli(álcool vinílico)

O poli(acetato de vinila) (PVAc) é um polímero produzido pela reação de poliadição do monômero acetato de vinila. A partir da reação de hidrólise do PVAc, onde ocorre a substituição dos grupamentos acetato por hidroxilas, é obtido o poli(álcool vinílico) (PVA), como mostrado na Figura 15.

O PVA é um copolímero hidrossolúvel, que apresenta propriedades que dependem diretamente do grau de hidrólise de suas cadeias macromoleculares e da extensão das mesmas (massa molar). O grau de hidrólise determina a quantidade relativa de meros que vieram a possuir hidroxilas como grupamentos substituintes

no lugar de acetatos. Como a reação de hidrólise do PVAc não atinge 100% de rendimento, o produto da reação (PVA) não pode ser considerado um homopolímero.

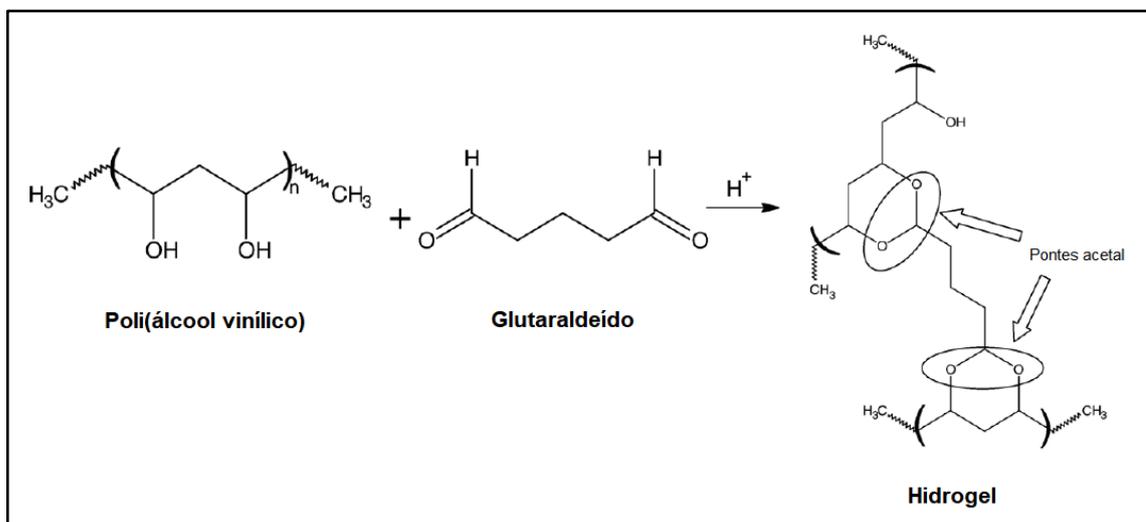
Figura 15. Reação de hidrólise do poli(acetato de vinila) para obtenção do poli(álcool vinílico).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a produção de hidrogéis à base de PVA, é necessário que haja a formação de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares do material. Para isso, um dos reagentes mais utilizados é o glutaraldeído, que reage com as hidroxilas pendentes nas cadeias poliméricas, formando ligações de caráter covalente. Este método utiliza normalmente a presença de ácido clorídrico para facilitar a reação (catálise ácida), que pode acontecer em temperatura ambiente (Figura 16).

Figura 16. Reação de formação de ligações cruzadas no poli(álcool vinílico) utilizando glutaraldeído como agente reticulante e catálise ácida.



Adaptado de: MANSUR *et al.*(2008).

3.4.2. Hidrogéis à base de amido

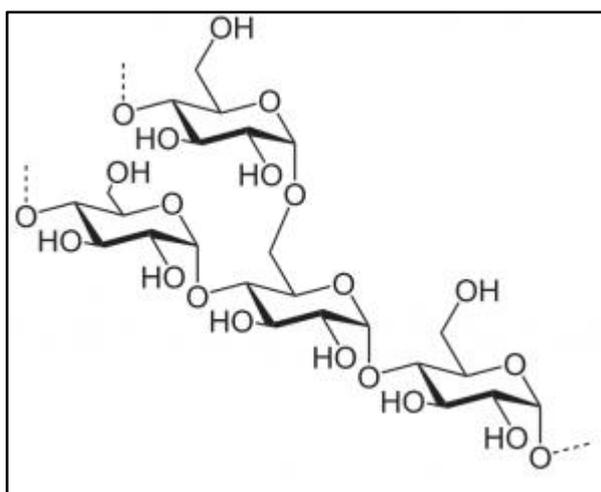
O amido é um polissacarídeo natural, cristalino e hidrossolúvel, o qual possui resíduos de glicose como unidade repetitiva. É amplamente utilizado na gastronomia, porém aplica-se também à área da saúde, pois pode ser utilizado para a produção de hidrogéis.

Este polissacarídeo é extremamente abundante na natureza, pois tem função de reserva energética em diversos vegetais. E é comumente extraído de produtos naturais como: batata, milho, mandioca, arroz, ervilha, etc.

Nos vegetais, ele é encontrado como uma mistura composta de amilopectina e amilose, sendo esta composta de cadeias lineares, e aquela composta de cadeias ramificadas, conhecida comercialmente como amido ceroso. Sabe-se que a fase cristalina do amido é majoritariamente composta por amilopectina (Figura 17), porém as cadeias de amilose agem como agente nucleante dessa fase cristalina, além de compor a fase amorfa.

Para que esse polímero seja dissolvido, é necessário o fornecimento de energia térmica ao sistema, devido à sua alta cristalinidade. E, além disso, mesmo após sua dissolução, pode passar pelo processo de cinérese, onde as macromoléculas voltam a se organizar, aumentando a turbidez do sistema.

Figura 17. Estrutura molecular da amilopectina.



Fonte: <http://beerandwinejournal.com/starch-iii/>.

Assim como o poli(álcool vinílico), apresenta propriedades de biodegradabilidade e biocompatibilidade. Além disso, também pode ser reticulado

utilizando o glutaraldeído como agente reticulante, devido à presença de hidroxilas em sua estrutura química.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Ácido clorídrico P.A. 37%

Procedência: Sigma-Aldrich

Ácido nítrico P.A. 70%

Procedência: Proquímicos

Ácido sulfúrico P.A. 98%

Procedência: Isofar

Amilopectina (*WaxyMaize*)

Procedência: Max Titanium

Etanol P.A. 95%

Procedência: Etil Rio Indústria e Comércio Ltda.

Glutaraldeído 70%

Procedência: Sigma-Aldrich

Grafite em flocos - Flake 99550

Procedência: Indústria Nacional de Grafite.

Hexano

Procedência: Sigma-Aldrich

Nanoplaquetas de grafeno comercial (NplGr)

Procedência: Sigma-Aldrich

Permanganato de Potássio

Procedência: LABSYNTH

Poli(álcool vinílico)

Grau de hidrólise: 87-90%

Mw: 30.000-70.000

Procedência: Sigma-Aldrich

Tetracloroeto de titânio

Procedência: Hiedel de Haen

Tinta de prata

Procedência: ADR/RID

4.2. EQUIPAMENTOS

Analizador Termo Dinâmico-Mecânico (DMTA)^[1]: Q800, TA Instruments – USA;

Analizador Termogravimétrico (TGA)^[1]: Q500, TA Instruments - USA;

Banho Ultrassônico^[1]: Q3.8/40, Eco-Sonics - Brasil;

Calcinador com controlador de taxa de aquecimento^[1]: Brasil;

Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC)^[1]: Q1000, TA Instruments - USA;

Difratômetro de Raios X (XRD)^[1]: Miniflex, Rigaku - Japan;

Espectrômetro de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)^[2]: Spectrum GX, Perkin Elmer – USA;

Espectrômetro de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)^[1]: Cary 100, Varian – USA;

Espectrômetro de Absorção no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo (UV-Vis-NIR)^[3]: Cary 5000, Varian – USA;

Espectrômetro de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)^[2]: ESCAplus P System, Omicron Nanotechnology – Germany;

Espectrômetro Raman^[2]: Alpha300, WITec– USA;

Microscópio de Força Atômica (AFM)^[2]: Alpha300, WITec– USA;

Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM)^[2]: Magellan 400, FEI Company – USA;

Microscópio Óptico (OM)^[2]: Alpha300, WITec– USA.

^[1] Pertence ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano / Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ).

^[2] Pertence ao Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro).

^[3] Pertence ao Instituto Militar de Engenharia (IME).

4.3. METODOLOGIA

Nesta sessão estão descritos os métodos de produção das amostras utilizadas neste trabalho e a montagem dos dispositivos testados.

4.3.1. Produção das partículas de óxido de grafeno reduzido (rGO)

Em um Erlenmeyer, foram colocados 95,2 mL de ácido sulfúrico (98% de pureza), 33,28 mL de ácido nítrico (70% de pureza) e 10 g de grafite natural, sob agitação. Após 30 minutos, foi adicionado 1,66 g de permanganato de potássio. Então, sistema foi mantido sob agitação constante durante 120 horas. Após o término da reação, todo o conteúdo do Erlenmeyer foi vertido em um béquer de 4 L cheio com água destilada, até que a porção sólida decantasse. O sobrenadante foi retirado e o precipitado foi novamente vertido em um béquer de 4 L com água destilada. Após a separação, a porção sólida foi retirada e lavada com água destilada por centrifugação até que o pH fosse 5. O material obtido é denominado de óxido de grafite, que é eletricamente isolante. O mesmo foi seco em estufa a 120 °C e, posteriormente, uma porção foi submetida a um tratamento térmico de 900 °C durante 30 segundos para reduzir a estrutura termicamente e expandi-la, pela saída dos grupos funcionais oxigenados. O material reduzido foi submetido à sonicação em banho, durante 64 horas, utilizando uma potência de 88 W; para isso, o mesmo foi suspenso em água destilada, numa proporção em massa de 1:1000. Ao final, o mesmo foi filtrado e seco.

4.3.2. Produção das partículas de óxido de grafeno reduzido/óxido de titânio (rGO/TiO₂)

Um grama do GO produzido foi colocado num Schlenk com uma barra de agitação magnética, que foi deixado na estufa durante 1 hora, a 120 °C, para secagem completa. Após o sistema ser resfriado sob fluxo de nitrogênio, foram adicionados 40 mL de hexano no frasco e o sistema foi submetido à sonicação durante 1 hora, em atmosfera inerte. Logo depois, com o sistema sob agitação constante, foram acrescentados 4 mL de TiCl₄, a temperatura ambiente, com fluxo de nitrogênio. Por fim, 50 mL de etanol hidratado foram adicionados, mantendo as condições de agitação, temperatura e atmosfera durante 72 h. Após o término da reação, o produto foi completamente vertido num béquer com excesso de água destilada; então o sólido em suspensão foi filtrado, lavado com excesso de água e seco em estufa a 120 °C. O material foi, então, submetido a dois tratamentos térmicos: o primeiro foi a 900 °C, durante 30 segundos, para expandir e reduzir

termicamente a estrutura; o segundo foi a 500 °C, durante 1 h, para calcinar o TiO₂ presente no híbrido. O material reduzido e calcinado foi submetido ao processo de sonicação em banho, durante 64 horas, utilizando uma potência de 88 W; para isso, o mesmo foi suspenso em água destilada, numa proporção em massa de 1:1000. Ao final, o mesmo foi filtrado e seco.

4.3.3. Produção da solução de agente reticulante (solução GA)

Para a produção da solução GA, foram misturados água destilada, glutaraldeído e ácido clorídrico, numa proporção de 20:1:0,1 em volume.

4.3.4. Produção dos hidrogéis de amilopectina/poli(álcool vinílico) (HG WM/PVA)

Sob agitação constante, foram misturados 20 mL de solução aquosa a 10% m/v de poli(álcool vinílico) (PVA) 87% hidrolisado com 40 mL de solução aquosa a 5% m/v de amilopectina (WM). Adiciona-se, então, 4,22 mL de solução GA. Após 30 minutos de reação sob agitação, a mistura foi vertida em placa de Petri e mantida em repouso durante 72 horas em temperatura ambiente. Terminado o período de repouso, foi retirado da placa de Petri o excesso de líquido, que não ficou retido no retículo polimérico formado.

O mesmo procedimento é utilizado para a produção dos hidrogéis contendo as partículas de rGO e de rGO/TiO₂, porém com a adição de 20 mg (0,5% m/m) das mesmas no reator antes de se adicionar a solução de agente reticulante. E para caracterização, as amostras foram secas em estufa a 40 °C, obtendo-se filmes.

4.3.5. Montagem dos dispositivos na configuração FTO

Cada hidrogel foi colocado entre duas placas de vidro recobertas com óxido de estanho dopado com flúor (FTO), com espaçamento de 340 micrômetros entre as placas, de modo que a face condutora das placas estivesse em contato com a camada ativa (hidrogel). As Figuras A1 e A2, que podem ser visualizadas no Anexo A, mostram fotografias de todos os dispositivos montados e testados neste trabalho.

4.3.6. Montagem dos dispositivos na configuração Ag

Cada hidrogel foi colocado sobre uma placa de vidro pintada com tinta de prata em duas de suas extremidades opostas e uma segunda placa de vidro era colocada sobre o hidrogel, com espaçamento de 340 micrômetros entre as placas.

4.3.7. Produção de ligações cruzadas no poli(álcool vinílico)

Foram preparadas 5 amostras, sob agitação constante, misturando, para cada uma delas, 30 mL de solução aquosa a 10% m/v de poli(álcool vinílico) (PVA) 87% hidrolisado com volumes diferentes, conforme indicado na Tabela 1, de solução GA. Após 30 minutos de reação sob agitação, a mistura foi vertida em placa de Petri e mantida em repouso durante 72 horas.

As amostras secaram em temperatura ambiente, obtendo-se filmes para caracterização.

Tabela 1. Volume de solução GA presente nas amostras.

Amostra	Volume de solução GA (mL)
GA 0	--
GA 1	1,05
GA 2	2,11
GA 3	4,22
GA 4	8,44

Fonte: Elaborado pelo autor.

5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS

5.1. ANÁLISE TERMO DINÂMICO-MECÂNICA

As propriedades termo dinâmico-mecânicas das amostras poliméricas produzidas foram verificadas pela análise dinâmico-mecânica em modo de tração, utilizando frequência de 1 Hz, estando as amostras em estado de filme. Os hidrogéis de amilopectina/PVA foram ensaiados na faixa de temperatura de -50 a 150 °C; já as amostras de PVA foram ensaiadas de -50 a 100 °C.

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A resistência térmica das amostras poliméricas produzidas e dos polímeros utilizados para sua produção foi verificada através da análise termogravimétrica, utilizando faixa de temperatura de 25 a 700 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

5.3. CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL

A calorimetria de varredura diferencial foi utilizada para verificar as transições térmicas das amostras poliméricas produzidas, utilizando faixa de temperatura de -50 a 250 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Para cada amostra foram feitos 5 ciclos, como descritos abaixo:

- 1- Aquecimento controlado para apagar a história térmica do material;
- 2- Resfriamento brusco (*quenching*) para evidenciar a porção amorfa;
- 3- Aquecimento controlado para verificar a transição vítrea (T_g), referente à porção amorfa;
- 4- Resfriamento controlado para verificar a temperatura de cristalização (T_c);
- 5- Aquecimento controlado para verificar a temperatura de fusão cristalina (T_m), referente à porção cristalina.

5.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A fim de verificar a estrutura e a fase cristalina dos materiais obtidos, foi realizada a análise de difração de raios X utilizando o equipamento Rigaku, modelo Miniflex, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (0,154 nm), na faixa de 2θ de 2 a 80°, a uma taxa de varredura de 0,05°/min. Os polímeros utilizados antes de qualquer processo e as amostras particuladas foram analisados em pó; já as amostras poliméricas modificadas, foram analisadas como filmes, após desidratação.

5.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada para verificar as características químicas de natureza orgânica dos materiais poliméricos produzidos

e os efeitos de cada modificação realizada, seja por adição de partículas ou por variação na quantidade de agente reticulante. Cada espectro foi obtido utilizando resolução de 4 cm^{-1} , passo de 1 cm^{-1} e número de *scans* igual a 16. Todas as leituras foram feitas no modo ATR.

5.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Para conhecer a influência das ligações cruzadas nas propriedades ópticas do poli(álcool vinílico) sem e com ligações cruzadas, foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível. Os espectros foram obtidos com um passo de 0,5 nm e as amostras foram ensaiadas em forma de filme.

5.7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL-INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Esta técnica foi útil para verificar o funcionamento dos dispositivos montados nas configurações FTO e Ag. Para isso, cada eletrodo nos dispositivos foi conectado a um dos dois fios de uma tomada ligada a um Variac, por onde se podia variar a voltagem aplicada ao dispositivo entre 0 e 100% de 220 V. O Variac utilizava a corrente elétrica proveniente da rede convencional (110 V - AC). Um multímetro foi ligado em série ao sistema para confirmar a passagem e a intensidade do sinal elétrico. Os espectros foram obtidos com um passo de 0,5 nm.

5.8. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foram realizadas em condições de ultra-alto vácuo (Pressão de base = 10^{-10} mbar) utilizando fonte de raios-X Al ($K\alpha = 1486,7\text{ eV}$) com monocromador onde a corrente de emissão ajustada foi de 20 mA e tensão de 15 kV. Os espectros tipo varredura (*survey*) foram adquiridos na faixa de 1100-0 eV, passo de $-1,0\text{ eV}$, tempo de aquisição de 0,3 eV e passo de energia do analisador de 180 eV. Espectros em alta resolução foram coletados para as linhas de carbono (C 1s), nitrogênio (N 1s) e titânio (Ti 2p) utilizando passo de energia do analisador de 20 eV e passo de análise de 0,05 eV. O software Casa XPS foi utilizado para a deconvolução dos espectros.

5.9. ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas para confirmar a natureza química e verificar características estruturais, como defeitos, na amostra de óxido de grafite reduzido. Para isto, foi utilizado o equipamento Witec Alpha300, que consiste em um espectrômetro Raman confocal acoplado a AFM. O comprimento de onda do laser utilizado é de 532 nm.

5.10. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica foi utilizada para medir as dimensões das partículas de óxido de grafite reduzido. As medidas foram realizadas no equipamento Witec Alpha300, em modo *tapping*. A ponta de silício utilizada possui constante de mola de 3 N/m e ressonância de aproximadamente 70 KHz.

5.11. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para melhor visualização da morfologia de todas as amostras particuladas utilizadas neste trabalho, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução utilizando um equipamento da FEI Company, modelo Magellan 400. As imagens foram obtidas utilizando corrente de 1,6 nA. A voltagem aplicada para a obtenção de cada imagem se encontra indicada no rodapé das mesmas.

5.12. MICROSCOPIA ÓPTICA

Em combinação com as medidas de espectroscopia Raman, foram feitas imagens de microscopia óptica das partículas de óxido de grafite reduzido, também no equipamento Witec Alpha300.

5.13. VERIFICAÇÃO DO GRAU DE INCHAMENTO

Para a confirmação da formação da rede tridimensional nos hidrogéis produzidos e a verificação do seu grau de inchamento, uma porção de massa

conhecida de cada amostra, após secagem prévia, foi colocada em um recipiente com 10 mL de água destilada à temperatura ambiente e mantida nestas condições durante 1 hora. Após o término deste período, as amostras inchadas eram submetidas a um fluxo de nitrogênio gasoso, durante 10 segundos, para a remoção da umidade superficial excessiva. A massa final foi medida e comparada à inicial.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS

As duas partículas produzidas (rGO e rGO/TiO₂) foram caracterizadas e comparadas com nanoplaquetas de grafeno comercial (NplGr) pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Como os dispositivos montados contendo rGO apresentaram maior eficiência, estas partículas foram também caracterizadas por microscopia óptica, espectroscopia Raman e microscopia de força atômica.

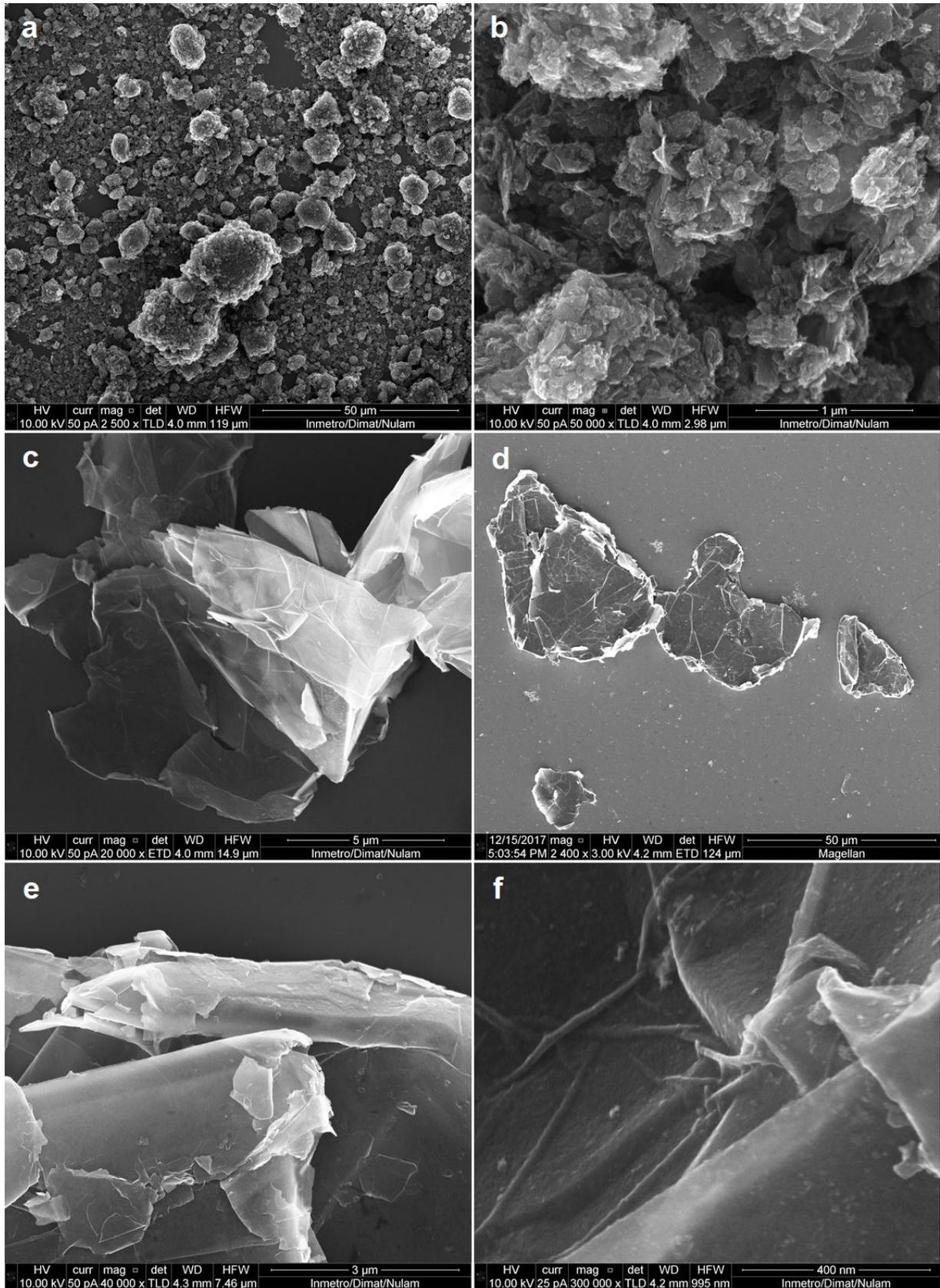
6.1.1. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 18 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras NplGr, rGO e rGO/TiO₂.

Todas as amostras apresentam dimensões muito irregulares, o que é comum para amostras de natureza gráfica multicamadas. Observa-se nas imagens da Figura 18 que a amostra NplGr (Figuras 18a e 18b) é composta de estruturas de dimensões menores em relação às outras amostras, o que pode explicar que sua aglomeração é devido à maior energia de superfície.

A amostra rGO (Figura 18c) apresenta superfície bastante rugosa, assim como é perceptível também para a amostra rGO/TiO₂ (Figura 18f). Estas mesmas amostras que foram produzidas neste trabalho não estão dispostas no substrato utilizado de forma aglomerada (Figuras 18c e 18d), o que indica menor efeito de superfície, o que concorda com suas dimensões maiores com relação à amostra de referência (NplGr). A Figura 18e mostra pequenas lamelas individuais dispersas na superfície de partículas maiores de rGO/TiO₂, revelando alta dispersão de dimensões nesta amostra.

Figura 18. Imagens de obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras (a,b) NplGr, (c) rGO e (d,e,f) rGO/TiO₂.



As partículas de rGO (Figura 18c) e rGO/TiO₂ (Figura 18d) apresentam bordas muito defeituosas, o que é decorrente do ataque ácido e da redução térmica realizada de forma brusca durante a produção das mesmas, causando deformidades.

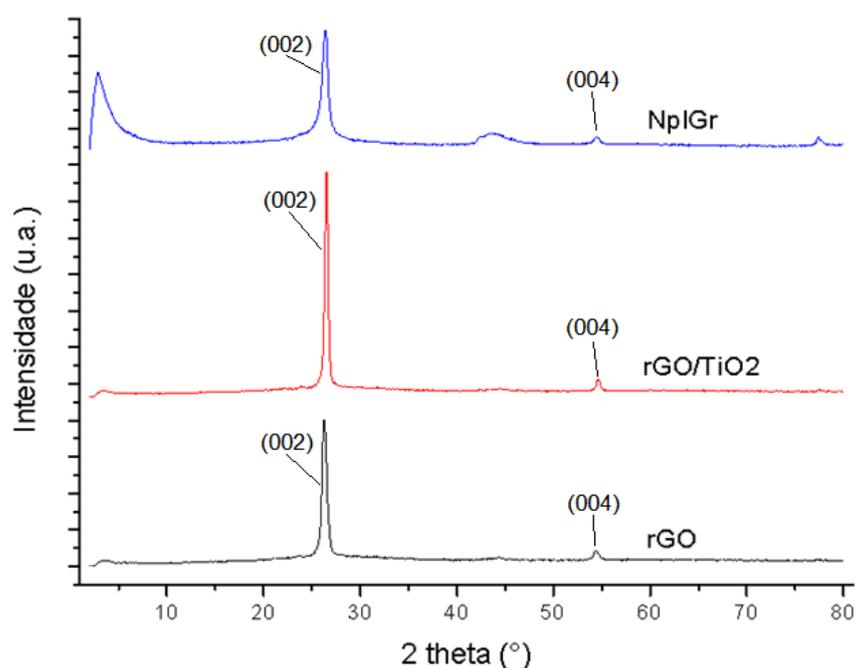
6.1.2. Difratometria de raios X

A Figura 19 mostra os difratogramas das partículas utilizadas neste trabalho, onde se observa que, tanto as partículas produzidas, quanto a comercial apresentam um pico [002], de maior intensidade, em 26,4°, que corresponde ao espaço interlamelar de 0,34 nm de estrutura gráfica altamente ordenada. Há ainda um pico [004], de menor intensidade, em 54,5°, que também indica a ordenação de uma estrutura gráfica (LIN *et al.*, 2010; BAEK *et al.*, 2013; XIA *et al.*, 2013).

O pico [002] da amostra NpIGr apresenta maior largura à meia altura (0,95°) do que o rGO e o rGO/TiO₂ (0,64° e 0,43°, respectivamente), o que indica maior polidispersão nas dimensões das partículas (CHIENG *et al.*, 2014).

O pico em 2,85°, presente no difratograma da amostra NpIGr já foi reportado na literatura em amostras desta natureza, porém sua atribuição é desconhecida (CHIENG *et al.*, 2014).

Figura 19. Difratogramas das partículas.



O sinal alargado entre 43 e 45° é uma combinação de dois picos de baixa intensidade, um em 43,35° e outro em 44,5° aproximadamente, referentes aos planos [100] e [101], respectivamente. Por último, em 77,45° está o pico referente ao plano [110], também de baixa intensidade. Estes sinais podem ser vistos com clareza apenas no difratograma da amostra NplGr, pois nas outras a intensidade do sinal foi muito baixa (DE MORAIS, 2015).

6.1.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Nas Figuras 20a, 21a e 22a estão evidenciados os espectros, obtidos pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, de análise elementar das amostras NplGr, rGO e rGO/TiO₂, respectivamente. A medida da partícula NplGr, obtida comercialmente, foi utilizada, mais uma vez, como referência para verificar a eficácia na produção das partículas de carbono, realizada neste trabalho. Nos gráficos apresentados, é possível conhecer os elementos químicos que compõem a superfície das amostras e a natureza das ligações químicas de que estes elementos participam.

Na Tabela 2 está o resultado da análise elementar das partículas, mostrando que a quantidade de oxigênio presente na superfície da amostra rGO é muito próxima à amostra padrão (NplGr), indicando a eficácia do processo de redução térmica do material e o restabelecimento de sua estrutura de ressonância (PAREDES *et al.*, 2013). Já a amostra rGO/TiO₂ apresenta aproximadamente o dobro da quantidade de oxigênio da rGO, além de átomos de nitrogênio indesejados, o que indica uma redução térmica menos eficaz. A fixação de titânio na superfície desta terceira amostra (rGO/TiO₂) foi baixa (0,18%).

Tabela 2. Quantificação dos elementos presentes na superfície das partículas.

Amostra	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Titânio (%)	Nitrogênio (%)
NplGr	94,42	5,58	--	--
rGO	93,48	6,52	--	--
rGO/TiO ₂	84,53	12,60	0,18	2,69

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 3 mostra a natureza das componentes do pico C 1s após a deconvolução do mesmo, além de suas posições no espectro (energia de ligação). Este pico é resultado dos sinais de detecção de átomos de carbono com diferentes

números de oxidação, o que depende do grupo funcional que o átomo participa. As Figuras 20b, 21b e 22b mostram a deconvolução destes picos, onde é possível observar que a partícula rGO (Figura 21b) apresenta extrema semelhança com a amostra de referência (Figura 20b), com a componente C1, que é referente à ejeção de elétrons deslocalizados na estrutura de ressonância dos planos lamelares dos materiais, como é descrito na Tabela 3 (SACHER *et al.*, 2008). Com isso, é correto afirmar que a redução da estrutura carbônica foi eficaz.

Tabela 3. Posição no espectro e natureza das espécies de carbono presentes nas amostras.

Pico	Energia de ligação (eV)	Atribuições
C1	284,6	C=C, elétrons deslocalizados
C2	286,6	Radicais livres superficiais de C sp ³
C3	288,9	COOH, C-N
C4	290,8	Pico de vibração π-π do C1

Adaptado de: SACHER *et al.* (2008).

Na Figura 22b observam-se duas novas componentes do pico C 1s na amostra rGO/TiO₂, que são referentes à presença de radicais livres de carbono sp³ (C2) e à presença de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados na superfície das partículas rGO/TiO₂ (C3) (SACHER *et al.*, 2008). Isto mostra que, além de haver menor eficiência na redução térmica realizada, houve a ocorrência de reações laterais, ocasionando a fixação de átomos de nitrogênio na estrutura, que são provenientes do ácido nítrico utilizado na reação de oxidação da estrutura, já que este é o único reagente nitrogenado que faz parte do processo de produção das partículas.

Figura 20. (a) Espectro de varredura da amostra NpIGr e (b) espectro de alta resolução da linha C 1s.

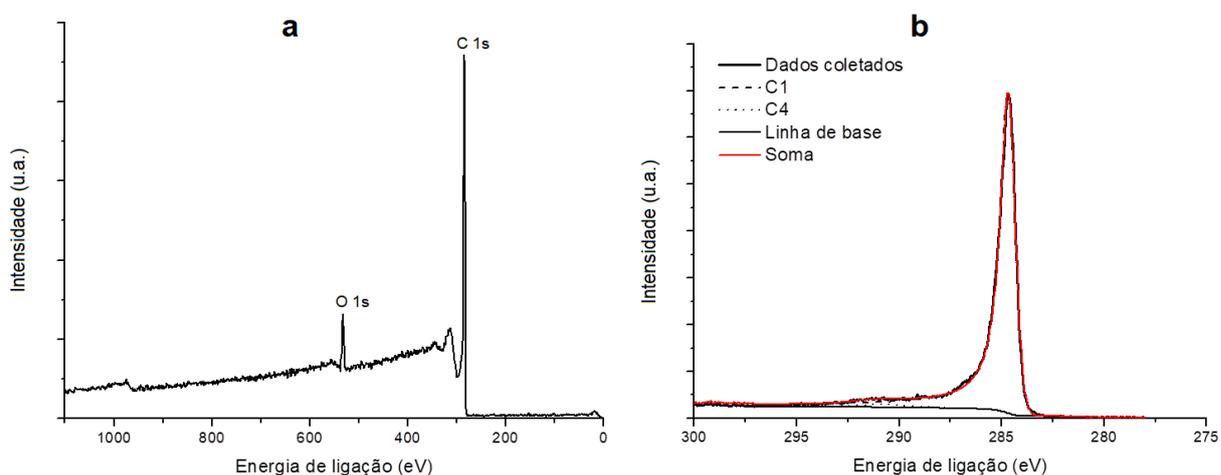


Figura 21. (a) Espectro de varredura da amostra rGO e (b) espectro de alta resolução da linha C 1s.

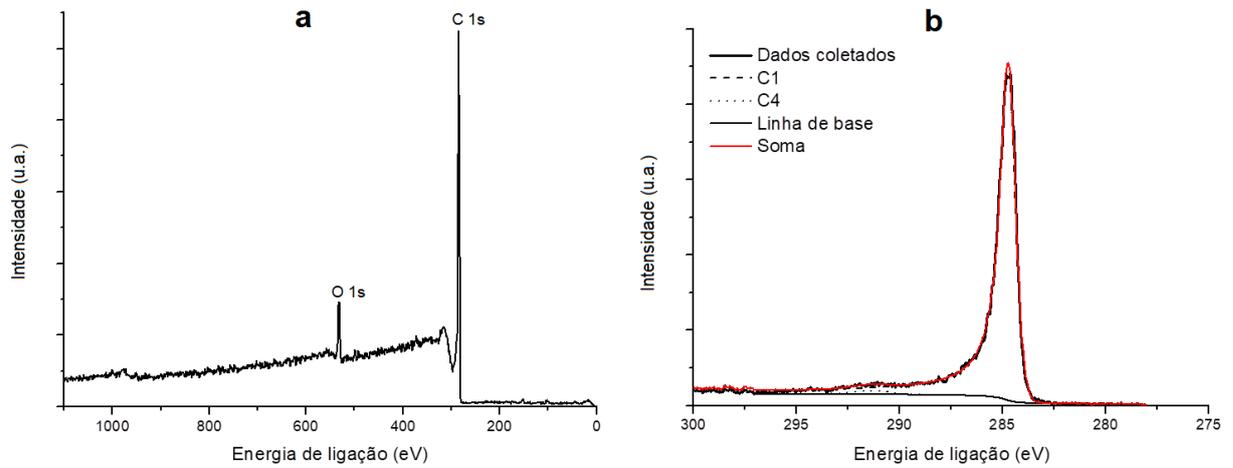
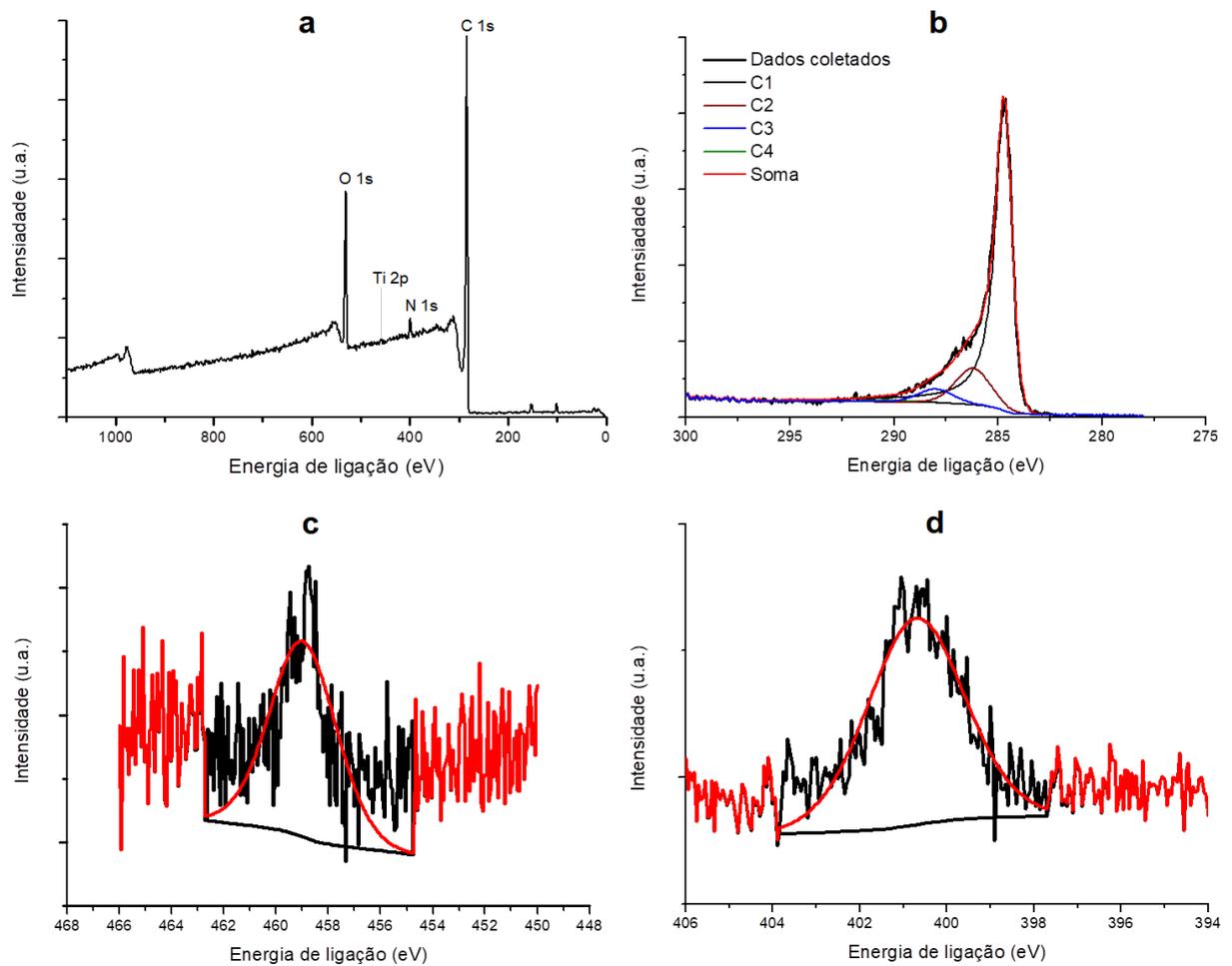


Figura 22. (a) Espectro de varredura da amostra rGO/TiO₂; e espectros de alta resolução das linhas (b) C 1s, (c) Ti 2p e (d) N 1s.



Confirmando a presença do óxido de titânio na amostra rGO/TiO₂, está o espectro Ti 2p na Figura 22c, com energia de 458,7 eV, que é referente a átomos de

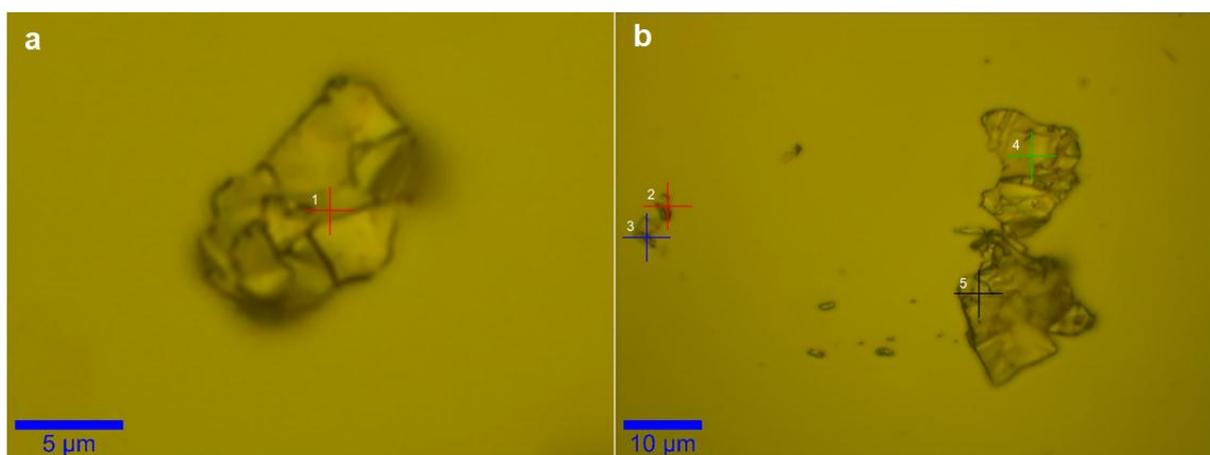
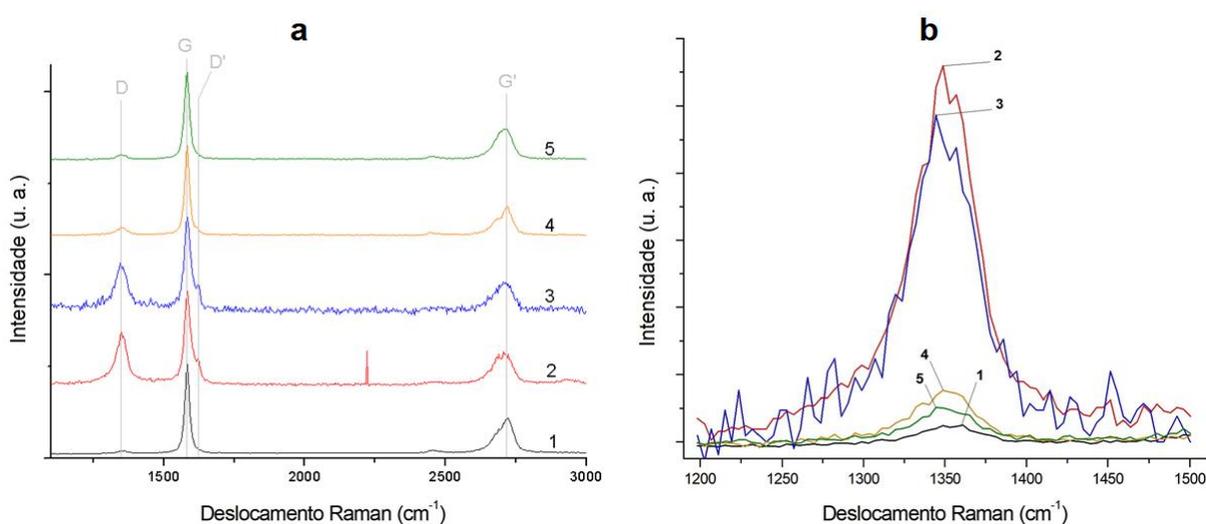
titânio que compõem espécies TiO_2 (óxido de titânio). A Figura 22d mostra o pico N 1s da amostra rGO/ TiO_2 , confirmando a presença dos átomos de nitrogênio fixados na estrutura, que possuem energia de ligação equivalentes aos grupamentos $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ (401,2 eV) e NH_4^+ (401,5 eV).

6.1.4. Microscopia óptica e espectroscopia Raman

Imagens de microscopia óptica das partículas rGO são apresentadas na Figura 23, mostrando que as mesmas possuem dimensões de alta polidispersão. É perceptível nas imagens que nem todas as regiões de uma mesma partícula se encontram em foco, sugerindo superfícies irregulares com relação à altura das espécies.

As regiões das partículas sinalizadas nas imagens foram selecionadas para a realização de medições de espectroscopia Raman. Os espectros referentes a estas medidas podem ser vistos na Figura 24. Cada região marcada nas imagens de microscopia óptica possui uma numeração, assim como os espectros produzidos, para que se possa relacionar cada espectro com sua partícula e região correspondentes.

Os espectros Raman de materiais derivados do grafite apresentam quatro bandas principais. A primeira delas é a banda G, com pico em aproximadamente 1580 cm^{-1} , que está associada ao modo vibracional E_{2g} (estiramento das ligações C-C nos planos cristalinos), representando a natureza gráfitica do mesmo. A segunda é a banda D, com pico em aproximadamente 1350 cm^{-1} , que está associada aos modos vibracionais dos átomos de carbono com hibridização do tipo sp^3 , o que remete a defeitos na estrutura hexagonal, como por exemplo: vacâncias, anéis de pentágonos e heptágonos, efeitos de bordas e grupos funcionais. A razão entre as intensidades das bandas D e G, designada como razão I_D/I_G , é utilizada, muitas vezes, como um parâmetro para correlacionar o grau de desordem da estrutura do material carbonáceo. A terceira é conhecida como banda G' (ou 2D), que aparece entre 2680 e 2730 cm^{-1} , sendo esta a segunda ordem da banda D, que está associada com as vibrações dos átomos de carbono fora do plano lamelar, podendo ser relacionada com o número de camadas do material. A quarta e última é a banda D', que também está relacionada a defeitos e ocorre em aproximadamente 1620 cm^{-1} (DE MORAIS, 2015; FERREIRA *et al.*, 2010).

Figura 23. Imagens de microscopia óptica das partículas rGO.**Figura 24.** (a) Espectros Raman das regiões marcadas nas imagens da Figura 23 e (b) destaque à banda D, isoladamente.

Na Tabela 4, estão precisamente expressas as posições das principais bandas verificadas nos espectros Raman presentes na Figura 24, além da razão I_D/I_G de cada espectro.

Tabela 4. Posição das principais bandas nos espectros Raman presentes na Figura 24.

Espectro	Posição da banda (cm^{-1})				Razão I_D/I_G
	G	G'	D	D'	
1	1581	2723	1361	--	0,02
2	1585	2706	1348	1621	0,55
3	1581	2716	1344	1621	0,47
4	1581	2716	1348	1621	0,07
5	1581	2716	1344	--	0,05

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em todos os espectros obtidos, a banda G é, naturalmente, o sinal mais intenso, caracterizando a natureza carbonácea do material. Com relação à intensidade das bandas, não é interessante relacionar intensidades de espectros diferentes, mas sim a intensidade relativa de certa banda com outra do mesmo espectro. Devido a isso, as curvas foram normalizadas em relação ao pico da banda G, para melhor visualização das intensidades relativas dos sinais verificados.

A razão I_D/I_G mostra (Tabela 4), como pode ser visto também nos gráficos (Figura 24a), maior intensidade da banda D em relação à banda G nas leituras das regiões 2 e 3, o que significa maior detecção de defeitos na estrutura do material nestas regiões. Como observado na Figura 23, estas regiões estão presentes em partículas menores, onde a razão de aspecto é maior e, conseqüentemente, o efeito de superfície é mais intenso. Na superfície, normalmente, há maior densidade de defeitos, por isso, a probabilidade de que o laser seja focado em pontos mais defeituosos da partícula é maior, o que explica as diferenças na banda D para diferentes regiões de um mesmo material. As regiões 1, 4 e 5 correspondem a partículas muito grandes, o que reflete numa baixa intensidade da banda D.

A banda D', que também está correlacionada a sinais provenientes de defeitos na estrutura, não é detectada nas regiões 1 e 5, e na região 4 pode-se notar a presença de um pequeno ombro correspondente a este sinal; diferentemente das regiões 2 e 3, que apresentam um sinal mais expressivo.

A banda G', como dita anteriormente, é correlacionada com o número de camadas do material, pois é correspondente às vibrações fora do plano, sendo assim, todas as regiões, por menores que algumas das partículas verificadas sejam, correspondem a um material de natureza gráfitica, ou seja, com muitas camadas, já que esta banda aparece em picos intensos e alargados.

As medidas de Raman em diferentes regiões da amostra de partículas foram, neste caso, extremamente úteis para confirmar a conclusão feita através da observação das imagens de microscopia óptica, de que as partículas de uma mesma amostra apresentam diferenças provenientes da polidispersão de suas dimensões.

6.1.5. Microscopia de força atômica

A Figura 25 mostra imagens obtidas por microscopia de força atômica, das partículas de rGO. Fica muito evidente nesta figura que a rota utilizada para a produção das partículas resulta em espécies de dimensões muito diferentes entre si, sendo algumas delas ainda inadequadas para a aplicação em questão.

Materiais gráfiticos são uma boa proposta para a utilização em janelas inteligentes do tipo SPD porque é possível obter partículas desta natureza que possuam altura menor que a faixa de comprimentos de onda da luz visível e com comprimento micrométrico. Assim, a orientação através de estímulos elétricos alinharia as partículas de modo que suas lamelas fiquem paralelas à passagem da luz, permitindo que esta atravessasse o material livremente, já que a dimensão “altura” não seria uma resistência à transparência, por ser uma descontinuidade de tamanho inferior às dimensões da radiação incidente.

A Figura 26 apresenta dois histogramas, que agrupam 16 partículas presentes nas imagens da Figura 25 por sua altura máxima (Figura 26a) e por seu comprimento (Figura 26b). As sessões dos histogramas foram selecionadas levando em conta as faixas de comprimentos de onda da luz visível. A Figura 26a mostra que 87,5% das partículas (14 unidades) possuem altura máxima inferior ao comprimento de onda mínimo da luz visível (380 nm), estando dentro das exigências para a aplicação em janela inteligentes. Vale ressaltar que 62,5% das partículas (10 unidades) podem ser chamadas de nanopartículas, pois apresentam altura igual ou inferior a 100 nm.

A Figura 26b revela que 37,5% das partículas analisadas (6 unidades) possuem comprimento superior a 750 nm, que é o máximo comprimento de onda da luz visível. O restante das partículas possui comprimento inferior a 380 nm, porém isto não significa que as mesmas não contribuiriam para a opacidade dos dispositivos SPD em seu estado desligado, pois devido à morfologia das mesmas, em determinadas concentrações pode haver uma combinação entre os efeitos de interação com a luz de várias partículas por unidade de volume, criando barreiras instáveis a todo instante, como um tipo de “parede” momentânea, considerando que as mesmas descrevem diversos tipos de movimentos enquanto estão suspensas, podendo interagir umas com as outras.

Figura 25. Imagens de microscopia de força atômica das partículas rGO com Z máximo de (a) 1,538 μm , (b) 3,506 μm e (c) 605,6 nm.

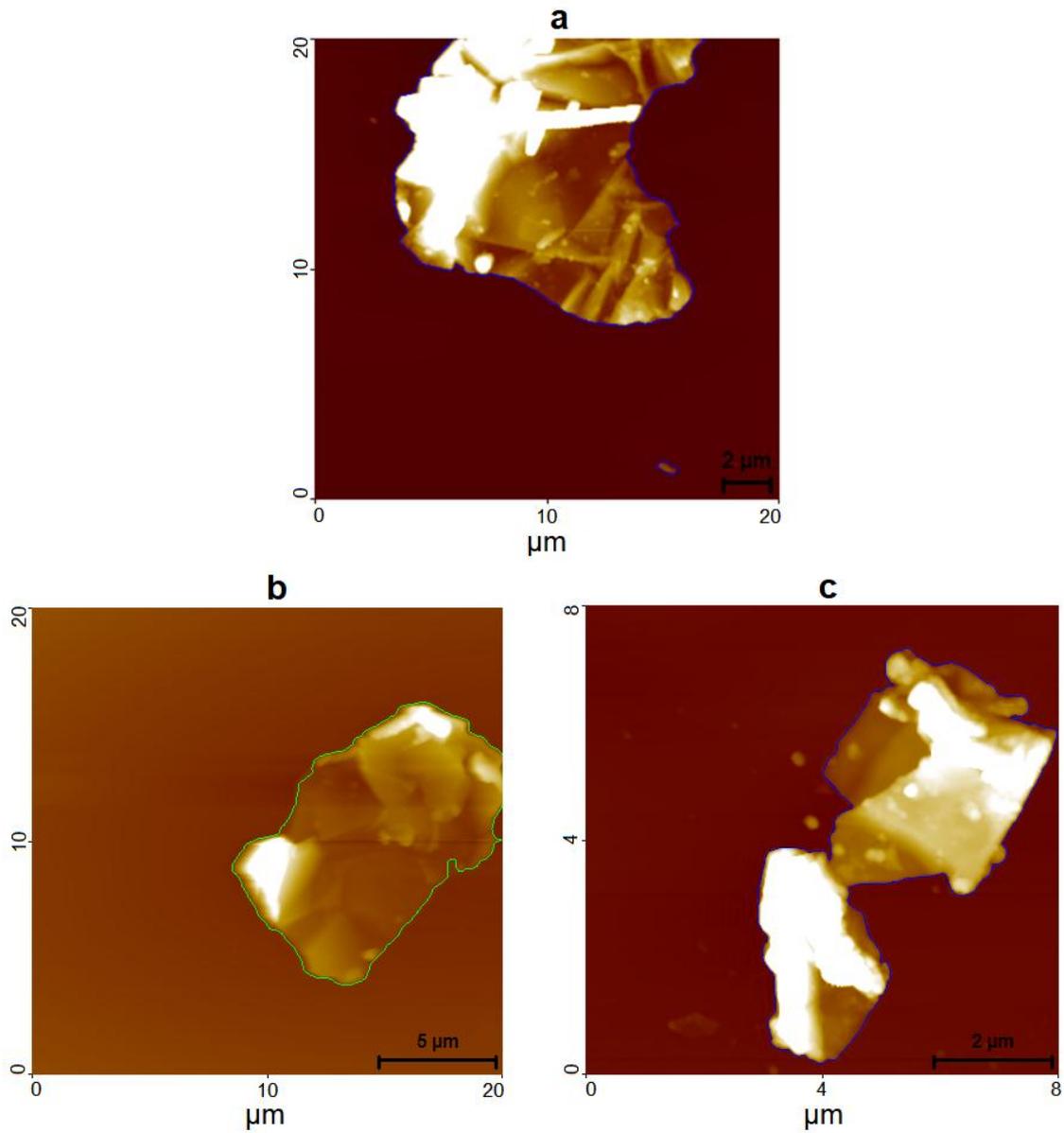
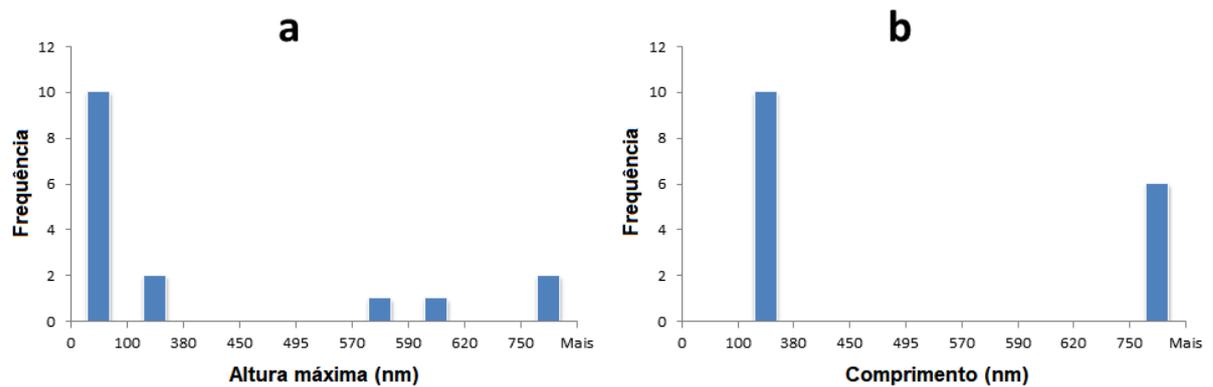


Figura 26. Histogramas que agrupam as partículas visualizadas nas imagens de AFM presentes na Figura 25 pelos seus valores de (a) altura máxima e (b) comprimento.



6.2. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS UTILIZADOS

Os polímeros utilizados (amilopectina e PVA) foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X e análise termogravimétrica para posterior comparação com os hidrogéis produzidos.

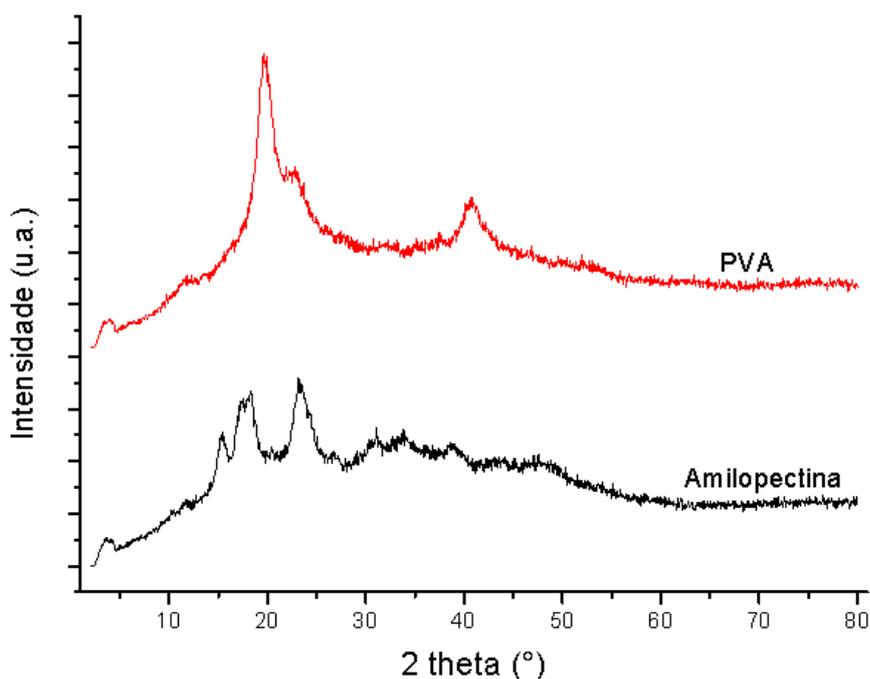
6.2.1. Difratometria de raios X

As amostras dos polímeros foram analisadas sem tratamentos prévios, do modo como são comercializadas, ou seja, em forma de pó.

Esta técnica, capaz de fornecer dados estruturais dos materiais, confirmou a estrutura dos dois polímeros utilizados, mostrando picos bem característicos nos difratogramas presentes na Figura 27.

O PVA apresentou três picos principais, sendo o de maior intensidade em $19,65^\circ$, e outros dois em $22,8^\circ$ e $40,75^\circ$. A amilopectina, por sua vez, apresentou quatro picos principais, em $15,5^\circ$, $17,6^\circ$, $18,3^\circ$ e $23,1^\circ$. Todos estes sinais conferem com resultados presentes na literatura a respeito destes polímeros (PAL; BANTHIA; MAJUMDAR, 2006; NAMAZI; DADKHAH, 2010; AZHAR; OLAD; MIRMOHSENI, 2014).

Figura 27. Difratogramas dos polímeros utilizados.

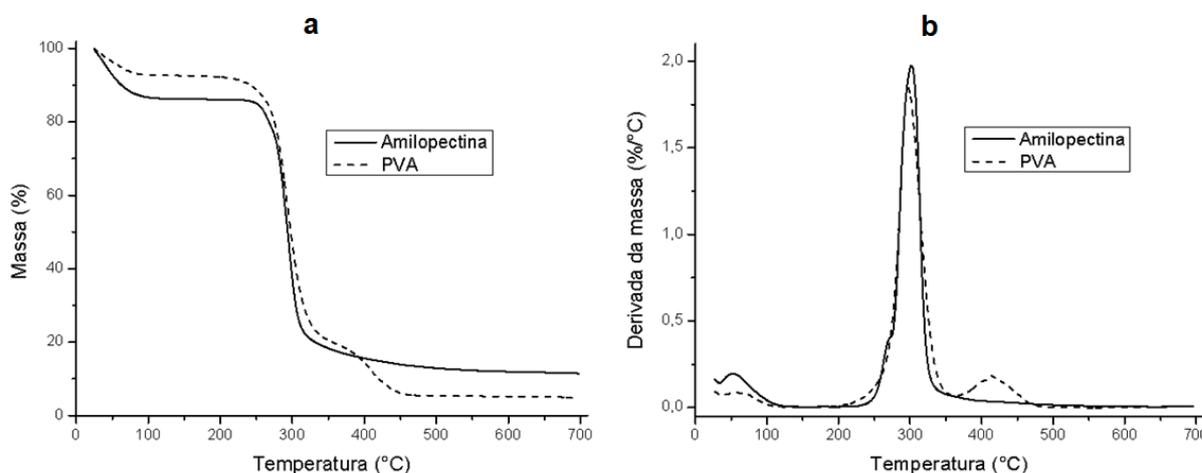


6.2.2. Análise termogravimétrica

A partir das curvas de degradação térmica dos polímeros utilizados (Figura 28a), pode-se verificar, além da perda de água abaixo de 100 °C, uma etapa de degradação comum para os dois materiais, que acontece na faixa de 235-340 °C para a amilopectina e 220-360 °C para o PVA, correspondente à perda dos grupamentos hidroxila e despolimerização da estrutura, liberando compostos voláteis (AZHAR; OLAD; MIRMOHSENI, 2014). A curva do PVA apresenta uma terceira etapa de perda de massa, de início coincidente com o término da segunda, que é devido à saída dos grupamentos acetato residuais.

Na Figura 28b, estão as curvas derivadas da análise termogravimétrica, que mostram com clareza as duas diferentes etapas de perda de massa da amilopectina e as três etapas do PVA.

Figura 28. (a) Perfis de degradação térmica da amilopectina e do PVA e (b) as curvas de suas derivadas.



6.3. CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS PRODUZIDOS

Os hidrogéis produzidos foram caracterizados quanto ao seu grau de inchamento e pelas técnicas de difratometria de raios X, análise termogravimétrica, calorimetria de varredura diferencial e análise termo dinâmico-mecânica. Além disso, foram montados dispositivos com estes hidrogéis para verificar a variação na transmitância dos mesmos em relação à voltagem aplicada.

6.3.1. Grau de inchamento

Para determinar a capacidade de absorção de água dos hidrogéis produzidos, foi utilizada a seguinte equação:

$$\text{Grau de inchamento} = [(M_H - M_S) / M_S] \times 100,$$

onde M_H é a massa do hidrogel hidratado e M_S é a massa do hidrogel seco.

Foi verificado que a presença das partículas utilizadas diminui o grau de inchamento dos hidrogéis produzidos, o que pode ter acontecido pelo simples motivo de que determinado espaço, que poderia ser ocupado por moléculas de água, já estava ocupado pelas partículas aprisionadas no retículo polimérico, que possui determinada capacidade de armazenamento de matéria. Além disso, a presença de partículas entre as cadeias pode diminuir o teor de ligações cruzadas por impedimento estérico durante a reação de reticulação, causando influência sobre a capacidade de absorção do material.

Pode-se observar na Tabela 5 que o grau de inchamento do hidrogel na presença de rGO (HG rGO), é menos da metade da capacidade do hidrogel na ausência de partículas (HG Puro). Observa-se também que a presença de titânio nas partículas de rGO/TiO₂ também diminui a capacidade de absorção do hidrogel que as contém (HG rGO/TiO₂), mas não tanto como o rGO. É provável que o titânio, por ser um elemento mais pesado, aumente a densidade das partículas de carbono, assim, uma mesma quantidade em massa das partículas rGO/TiO₂ pode ocupar um volume menor do que o rGO dentro do retículo, possibilitando maior absorção de moléculas de água, considerando que as amostras HG rGO e HG rGO/TiO₂ possuem a mesma quantidade em massa de partículas. Esta suposição pode explicar a diferença do grau de inchamento destas duas amostras de hidrogéis com partículas aprisionadas.

Tabela 5. Características das alíquotas utilizadas no experimento de determinação do grau de inchamento dos hidrogéis produzidos.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa de água absorvida (g)	Grau de inchamento (%)
HG Puro	0,0118	0,8000	0,7882	98,53
HG rGO	0,0087	0,0156	0,0069	44,23
HG rGO/TiO ₂	0,0161	0,0406	0,0245	60,34

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.3.2. Difractometria de raios X

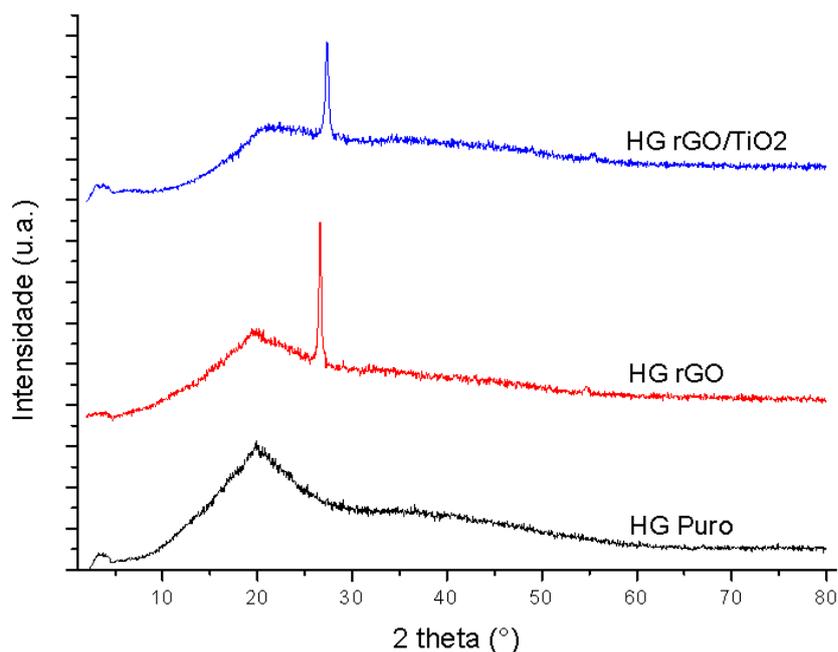
Os hidrogéis secos foram analisados em forma de filme para verificar o que a mistura dos polímeros, em combinação com a presença de ligações cruzadas, causou na estrutura cristalina dos materiais.

O difratograma da amostra HG Puro (Figura 29) apresenta um sinal extremamente alargado, porém com pico em $19,9^\circ$, que corresponde ao pico de maior intensidade do PVA. O alargamento do pico pode ser devido à convolução dos sinais de cristalinidade correspondentes da amilopectina e aos outros, de menor intensidade do próprio PVA. Além disso, uma diminuição na cristalinidade de cada polímero também pode contribuir para o alargamento.

A curva correspondente à amostra HG rGO (Figura 29) apresenta perfil muito semelhante ao HG Puro, com o mesmo pico em $19,4^\circ$, porém com o aparecimento de um pico adicional em $26,6^\circ$, correspondente à estrutura gráfica das partículas de rGO presentes no material.

Por fim, na amostra HG rGO/TiO₂ houve um deslocamento do pico (Figura 29) correspondente à componente orgânica da amostra para $21,15^\circ$, como também da componente inorgânica (partículas de rGO/TiO₂) para $27,35^\circ$. Contudo, é evidente que esta estrutura não apresenta diferenças muito significativas com relação à amostra HG rGO.

Figura 29. Difratogramas dos hidrogéis produzidos.

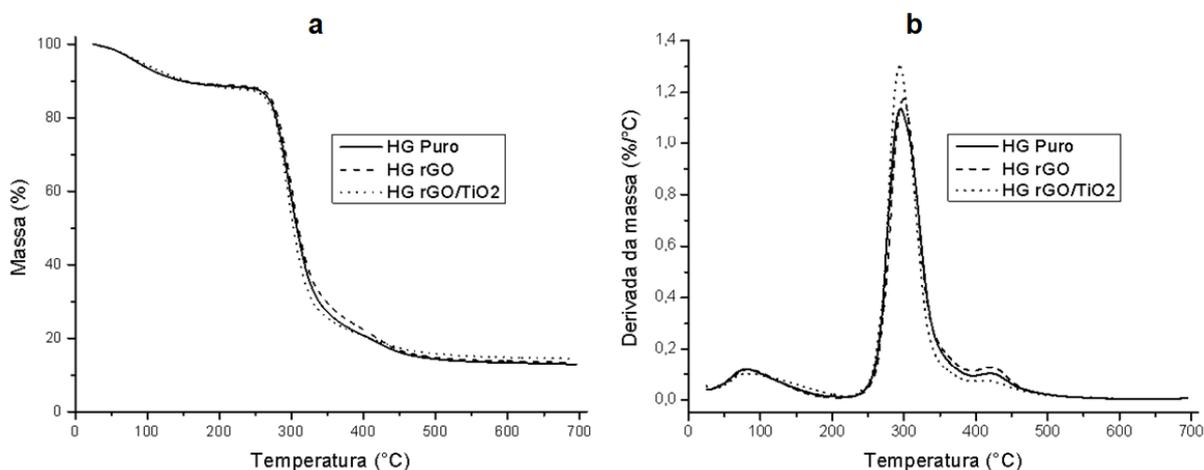


6.3.3. Análise termogravimétrica

A Figura 30a mostra os perfis de degradação térmica dos hidrogéis produzidos, que são bastante semelhantes, apresentando três etapas de degradação térmica com liberação de compostos voláteis. A primeira, abaixo de 100 °C, corresponde à perda de umidade. A segunda, iniciada em 240 °C, é referente à perda dos grupamentos hidroxila, da despolimerização das cadeias macromoleculares e também da quebra das ligações cruzadas formadas pela reação química com glutaraldeído. Este último fenômeno, de quebra das ligações cruzadas, é sinalizado pela inclinação mais suave da curva, em comparação ao resultado dos polímeros utilizados, durante esta segunda etapa de degradação. Isto concorda com as curvas derivadas da análise, apresentadas na Figura 30b, que mostram também uma intensidade menor na taxa de variação desta segunda etapa de degradação quando comparadas mais uma vez aos polímeros utilizados. A terceira e menos intensa etapa de degradação é referente à saída dos grupamentos acetato, tendo início coincidente com o término da segunda etapa em 395 °C.

Assim como a quebra das ligações cruzadas diminui a inclinação da curva na segunda etapa de perda de massa, este fenômeno diminui também a intensidade do pico da derivada deste sinal. Sendo assim, observando a Figura 30b, pode-se ainda afirmar que a amostra HG Puro apresenta maior teor de ligações cruzadas que as demais, revelando que a presença de partículas diminui a formação de ligações cruzadas, como foi dito na sessão 6.3.1.

Figura 30. (a) Perfis de degradação térmica dos hidrogéis produzidos e (b) as curvas de suas derivadas.

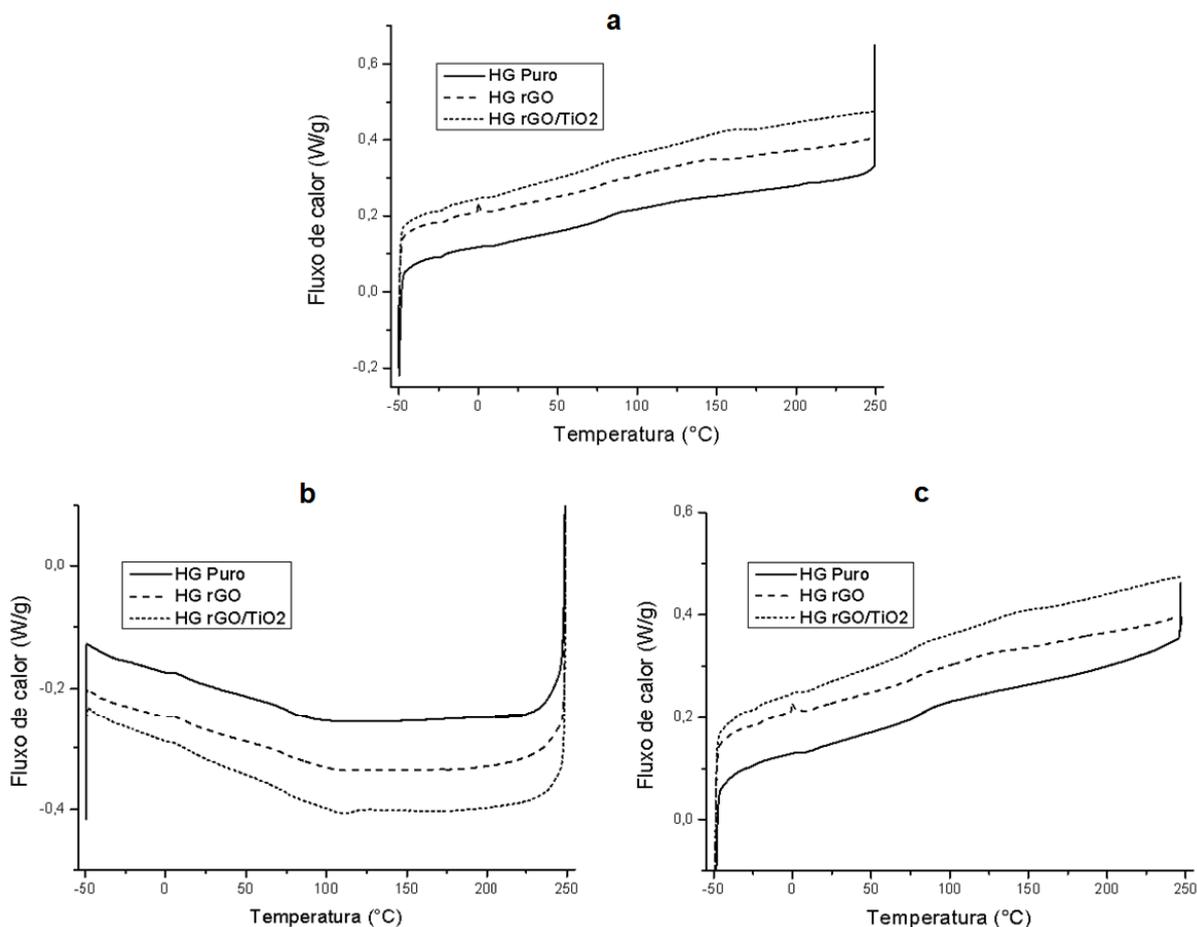


6.3.4. Calorimetria de varredura diferencial

Era esperado que fosse possível determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão cristalina (T_m) dos hidrogéis produzidos. Porém, é possível observar na Figura 31, que a técnica de calorimetria de varredura diferencial não é eficaz em precisar os eventos térmicos que ocorrem nestes materiais, devido à baixíssima intensidade no sinal dos mesmos.

Nas Figuras 31a e 31c, nota-se uma leve mudança na linha de base das curvas na faixa de temperatura de 75-90 °C, o que pode ser um indício de aumento nos graus de liberdade das macromoléculas da rede, que estão majoritariamente em seu estado amorfo, já que não há sinais notáveis de cristalização na Figura 31b e nem de fusão cristalina na Figura 31c. Por tudo isso, esta mudança na linha de base pode ser atribuída a um sinal de T_g , o qual deve ser confirmado por técnicas mais sensíveis, dando maior segurança e precisão para esta suposição.

Figura 31. Curvas de calorimetria de varredura diferencial dos hidrogéis produzidos. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.



6.3.5. Análise termo dinâmico-mecânica

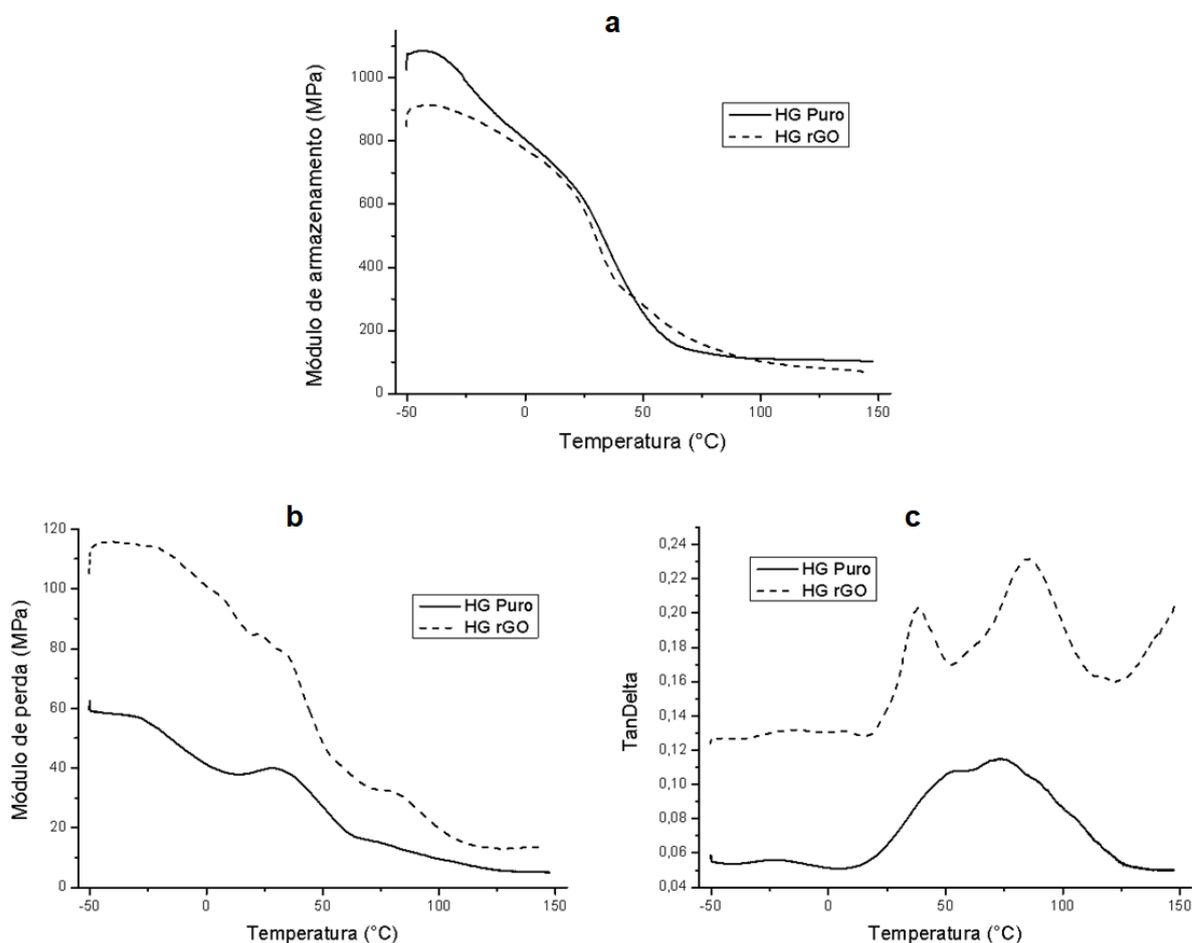
A análise termo dinâmico-mecânica é uma técnica que mede as propriedades de deformação de um material em resposta a forças oscilatórias, podendo fornecer informações a respeito da interação entre diferentes componentes em um mistura em nível molecular. No caso dos polímeros, variações na capacidade do material em armazenar e dissipar a energia fornecida durante a análise indica alterações na mobilidade das macromoléculas na estrutura, o que está diretamente relacionado com as interações intra e intermoleculares (SREEDHAR *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2012).

Não foi possível analisar a amostra HG rGO/TiO₂ com esta técnica, pois a mesma era quebradiça em seu estado desidratado, não apresentando resistência mecânica suficiente para ser posicionada na unidade de tração do equipamento.

O módulo de armazenamento (E'), conhecido também como módulo de elasticidade, representa a resistência que o material apresenta a deformações no regime elástico. A Figura 32a mostra que o HG Puro apresenta E' superior ao HG rGO durante quase toda a análise, com exceção da faixa de 45-90 °C. Isto reforça a suposição de que a presença de partículas entre as cadeias durante a reação de reticulação pode diminuir o teor de ligações cruzadas por impedimento estérico, como foi sugerido nas sessões 6.3.1.e 6.3.3., causando influência não apenas sobre a capacidade de absorção do material e sua resistência térmica, mas também sobre a mobilidade das macromoléculas. É de fácil compreensão que um retículo polimérico com maior teor de ligações cruzadas pode apresentar maior resistência às deformações, pois seus segmentos de cadeias estão mais presos.

A variação do módulo de perda (E'') dos materiais, em função da temperatura, pode ser verificado na Figura 32b. A grandeza E'' representa a capacidade do material em dissipar energia através de relaxações moleculares (deslizamento entre cadeias, movimentos de rotação de grupos substituintes, etc.), por isso, os sinais verificados neste tipo de curva indicam que o material pode ter sofrido determinadas transições estruturais. Observa-se então que a amostra HG rGO apresenta E'' superior ao HG Puro, significando uma maior capacidade de dissipação de energia, o que é explicado pelo seu menor teor de ligações cruzadas, que confere maior liberdade aos segmentos de cadeia nesta amostra, havendo maior movimentação dos mesmos em condições de solicitação mecânica.

Figura 32. Análise térmica dinâmico-mecânica dos hidrogéis produzidos. (a) Módulo de armazenamento, (b) Módulo de perda e (c) Tan Delta.



A Figura 32c apresenta as curvas de Tan Delta, que são a razão E''/E' , sendo assim, esta grandeza expressa o comportamento viscoelástico dos materiais, possuindo em sua definição uma componente viscosa (E'') e uma elástica (E'). O ponto máximo da curva de Tan Delta corresponderia à T_g do material. Devido a capacidade das macromoléculas de amilopectina e de PVA em formarem ligações de hidrogênio, é esperado que algumas interações sejam formadas entre as duas espécies; além disso, muitos fatores podem influenciar no valor de T_g de materiais reticulados, como, por exemplo, rigidez da cadeia principal, porcentagem dos componentes nas mistura, densidade de ligações cruzadas e a estrutura química do agente reticulante (SREEDHAR *et al.*, 2006). Todos estes fatores citados contribuem para que a determinação da T_g de um material desta natureza seja bastante complexa, contudo, foi possível observar dois diferentes sinais, que podem ser indícios de ganho de mobilidade das porções amorfas da amilopectina e do PVA

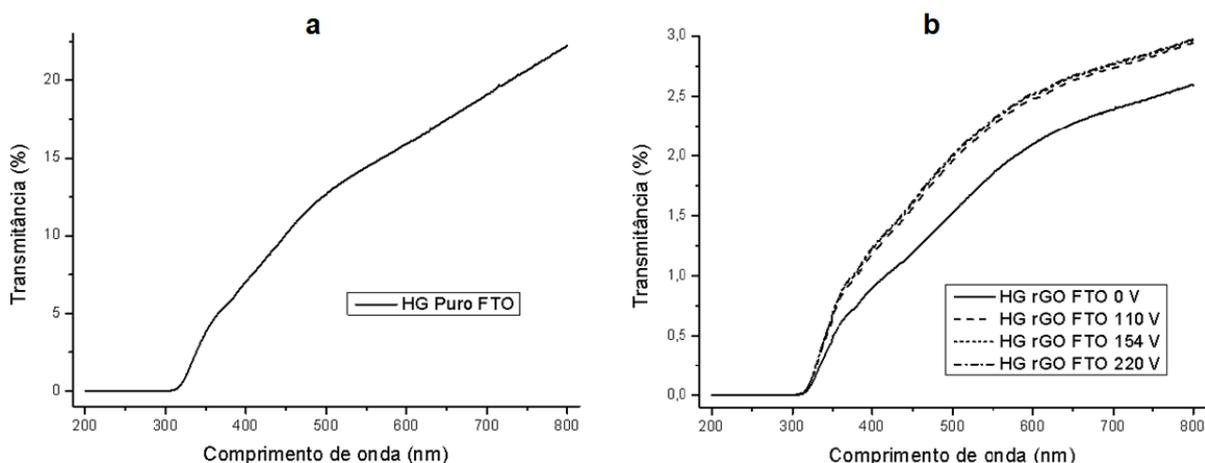
individualmente. Na amostra HG rGO, estes sinais podem ser claramente visualizados, com picos em 38,4 e 85,2 °C. Já na amostra HG Puro, há uma aproximação dos dois sinais, com pontos máximos em 54,8 e 74 °C, reafirmando a maior quantidade de ligações cruzadas, que causam uma compatibilização parcial forçada entre as duas fases poliméricas.

6.3.6. Teste de desempenho dos dispositivos montados

Nas curvas de teste de desempenho dos dispositivos montados utilizando os hidrogéis produzidos, é possível observar que não há transmitância nas regiões de comprimentos de onda de radiação ultravioleta B (280-315 nm) e ultravioleta C (100-280 nm). Isto acontece porque o vidro, que é a componente externa dos dispositivos com aplicação em janelas inteligentes, absorve nestas regiões do espectro de luz (DIFFEY, 2003; HOLICK, 1995).

É possível afirmar que a camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), depositada sobre o vidro utilizado nas montagens de configuração FTO, absorve parte da radiação na região da luz visível, pois a transmitância do dispositivo HG Puro FTO (Figura 33a) é menor que a do HG Puro Ag (Figura 34a), os quais possuem o mesmo conteúdo (HG Puro) no espaço da camada ativa, tendo como diferença a configuração do dispositivo. Os perfis das curvas destes mesmos dispositivos também apresentam diferenças em sua inclinação, mostrando que a absorção do FTO é maior em comprimentos de onda mais baixos dentro da região da luz visível.

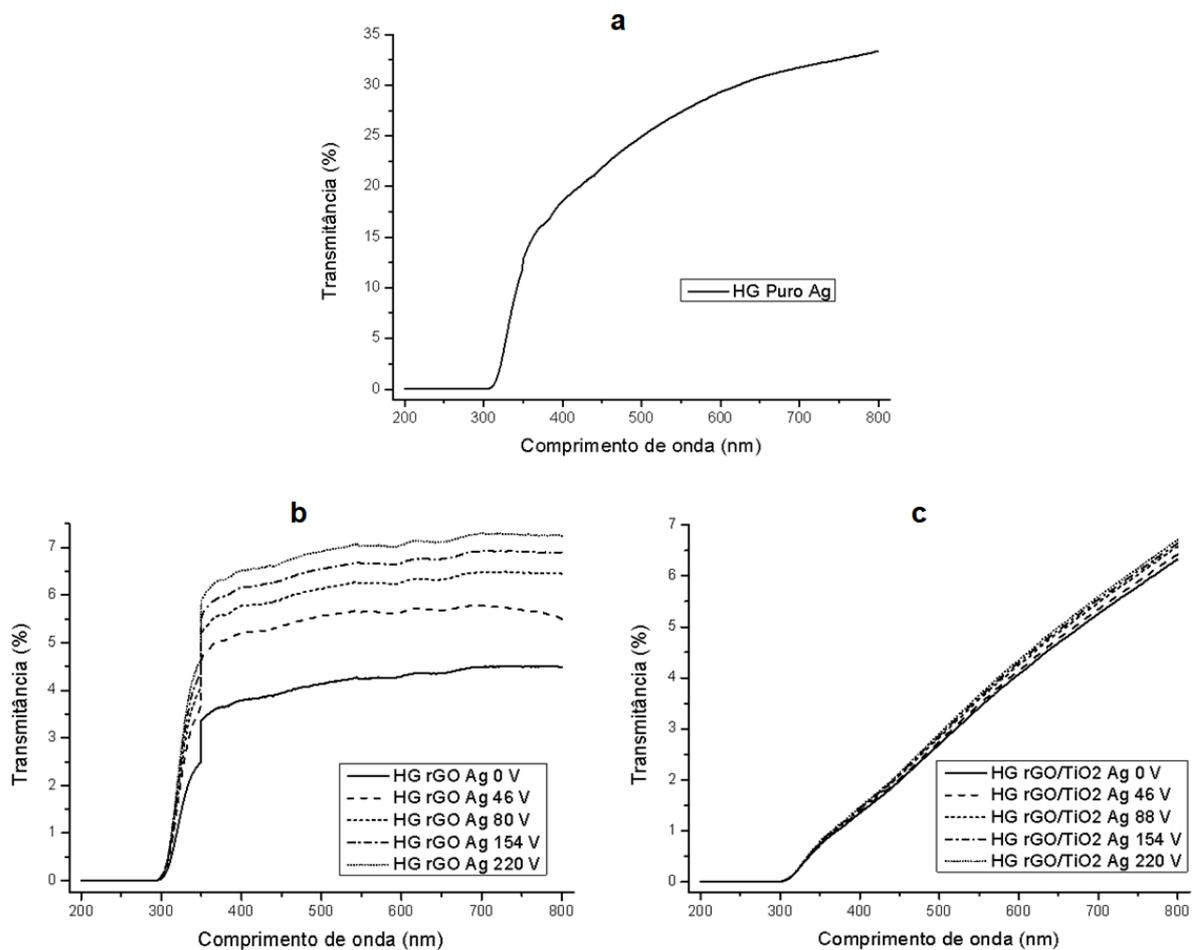
Figura 33. Teste de desempenho dos dispositivos montados na configuração FTO, utilizando (a) HG Puro e (b) HG rGO.



Ainda observando as Figuras 33a e 34a, nota-se um grau insatisfatório de transmitância do hidrogel de amilopectina/PVA para a aplicação em questão, que requer uma matriz de alta transparência. Isto poderia ser contornado aumentando a proporção de PVA na síntese, já que este produz hidrogéis de maior transparência.

O dispositivo HG rGO FTO, a partir de sua análise no estado desligado (sem aplicação de voltagem), pode ser considerado opaco. Porém o HG rGO não mostrou desempenho significativo como camada ativa do dispositivo montado na configuração FTO (Figura 33b), apresentando baixíssimo aumento de transmitância com a presença do estímulo elétrico no sistema, além de não haver variação do sinal com o aumento da voltagem aplicada, o que é comum em dispositivos de partículas suspensas.

Figura 34. Teste de desempenho dos dispositivos montados na configuração Ag, utilizando (a) HG Puro, (b) HG rGO e (c) HG rGO/TiO₂.



O dispositivo HG rGO Ag, a partir de sua análise no estado desligado, também pode ser considerado opaco. A utilização do HG rGO mostrou desempenho significativo como camada ativa do dispositivo montado na configuração Ag (Figura 34b), apresentando considerável aumento de transmitância com a presença do estímulo elétrico no sistema, além de haver crescente variação do sinal com o aumento da voltagem aplicada. O desempenho desta amostra ainda é considerado inferior em comparação aos resultados de testes em produtos comerciais presentes na literatura (Figura 2), entretanto vale ressaltar que são inéditas as utilizações de hidrogéis como matrizes de camadas ativas de janelas inteligentes e também de materiais à base de carbono como partículas suspensas para a aplicação em questão. Por conta dos ineditismos, dificuldade e complexidade deste trabalho, é correto dizer que os resultados obtidos com o dispositivo HG rGO Ag são positivos e promissores, necessitando, é claro, que sejam realizadas algumas melhorias no sistema para que possa competir com o desempenho do que já existe no mercado.

Na Figura 34c, é observado que, mesmo na configuração Ag, o rGO/TiO₂ não apresenta bom funcionamento para janelas inteligentes do tipo SPD, pois não mostrou aumento de transmitância com a presença do estímulo elétrico no sistema e nem com o aumento da voltagem aplicada. Isto deve ser atribuído ao óxido de titânio (TiO₂) fixado no rGO através dos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície da estrutura de carbono antes da redução térmica realizada. Como o óxido de grafite é um material de caráter isolante, os grupos funcionais fixados na estrutura produzida podem ter funcionado como resistência ao transporte balístico dos elétrons no material, que iria conferir altas propriedades elétricas às partículas como, por exemplo, alinhamento na presença de campo magnético.

O objetivo da fixação do TiO₂ era verificar a interação com a radiação luminosa na região do infravermelho próximo, mas devido ao desempenho insatisfatório na região da luz visível, outros testes não foram realizados.

6.4. PRODUÇÃO DE LIGAÇÕES CRUZADAS NO PVA

Devido à baixa transmitância dos hidrogéis produzidos à base de amilopectina/PVA, surge a necessidade de estudar novas composições poliméricas que possam dar origem a hidrogéis de fato transparentes, para a aplicação em questão. Esta etapa do estudo foi iniciada utilizando apenas o PVA, para verificar a

concentração ideal de agente reticulante a ser utilizada. Posteriormente, a amilopectina deve ser adicionada em diferentes quantidades até que se descubra a máxima concentração da mesma que não interfira nas propriedades ópticas do material, pois sua adição tem a vantagem de tornar o sistema mais acessível economicamente, devido ao baixo custo deste polímero natural.

Os materiais produzidos nesta seção foram caracterizados quanto ao seu grau de inchamento e pelas técnicas de difratometria de raios X, espectrometria de absorção no infravermelho por transformada de Fourier, espectrometria de absorção no ultravioleta-visível, análise termogravimétrica, calorimetria de varredura diferencial e análise termo dinâmico-mecânica.

6.4.1. Grau de inchamento

Uma alíquota de cada amostra deste estudo foi imersa em água para determinação de seu grau de inchamento, do mesmo modo que as amostras de amilopectina/PVA.

Foi observado que apenas a amostra com maior quantidade de agente reticulante (GA 4) foi inchada pela água; todas as outras foram completamente dissolvidas, assim como a amostra de PVA puro (GA 0). Isto quer dizer que a quantidade de glutaraldeído utilizado para a produção das amostras GA 1, GA 2 e GA 3 não foi capaz de formar ligações cruzadas suficientes para produzir uma rede polimérica tridimensional, que seria insolúvel em água. Apenas a amostra GA 4 se comportou como um hidrogel efetivamente, pois não foi dissolvida, mas absorveu e armazenou certa quantidade de água, como mostra a Tabela 6.

Estes fatos indicam que o glutaraldeído adicionado no preparo das amostras GA 1, GA 2 e GA 3 formou ligações cruzadas que contribuíram para o aumento da massa molar do PVA, mas não para a formação de um retículo polimérico. A presença destas ligações cruzadas pode ser confirmada por outras técnicas de caracterização apresentadas mais adiante, assim como sua influência nas propriedades do PVA.

Foi possível verificar também que a amilopectina contribui para o aumento do grau de inchamento do hidrogel, pois a amostra GA 4 apresenta menos da metade da capacidade de absorção de água da amostra HG Puro (Tabela 5).

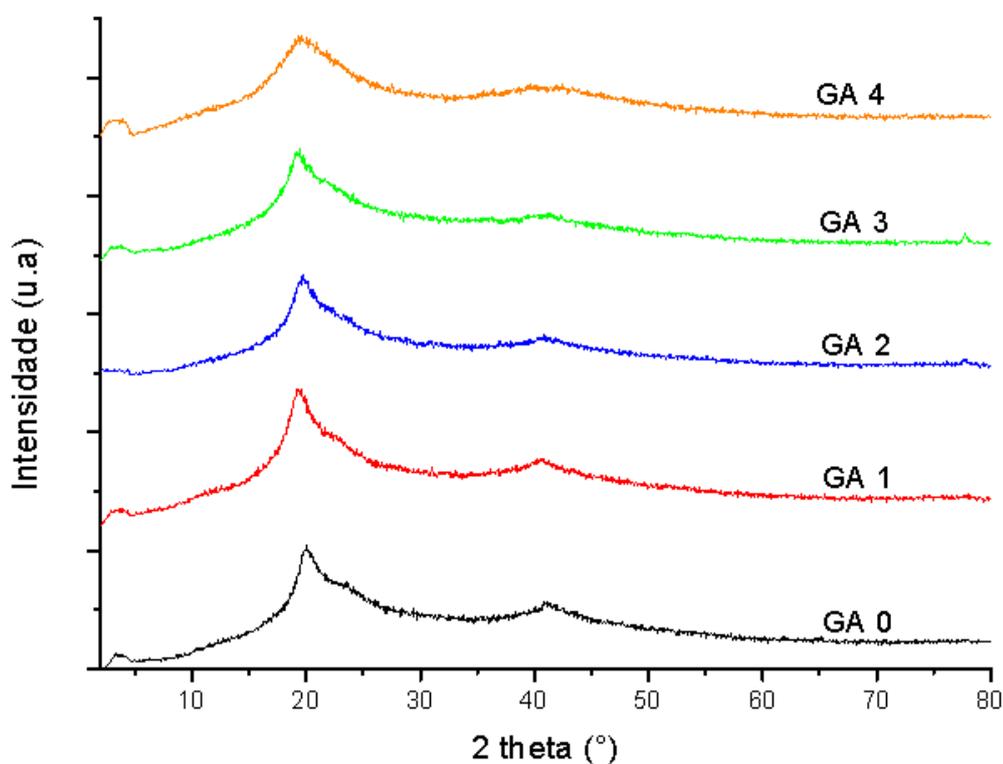
Tabela 6. Resultados do experimento de imersão das amostras em água.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa de água absorvida (g)	Grau de inchamento (%)
GA 0	0,0169	--	--	--
GA 1	0,0188	--	--	--
GA 2	0,0090	--	--	--
GA 3	0,0141	--	--	--
GA 4	0,0184	0,0294	0,0110	37,41

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.4.2. Difractometria de raios X

Assim como no PVA analisado sem qualquer tratamento prévio (Figura 27), os difratogramas das amostras de GA 0, GA 1, GA 2, GA 3 e GA 4, presentes na Figura 35, mostram o pico de maior intensidade em aproximadamente $19,6^\circ$.

Figura 35. Difratomogramas das amostras de PVA contendo diferentes teores de ligações cruzadas.

O segundo pico (Figura 35), em aproximadamente $22,6^\circ$, diminui com o aumento do teor de ligações cruzadas, se tornando apenas um ombro nas amostras GA 2 e GA 3, e deixando de ser perceptível na amostra GA 4, podendo ter sido absorvido pelo seu pico vizinho de maior intensidade.

O terceiro e último pico (Figura 35), em aproximadamente $41,3^\circ$, sofre alargamento progressivo com o aumento do teor de ligações cruzadas.

Estas mudanças observadas indicam que o aumento da massa molar do material interfere na capacidade das macromoléculas de se organizarem da forma como acontece na amostra com ausência de ligações cruzadas, o que interfere diretamente na cristalinidade do polímero.

6.4.3. Espectrometria de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

Na Tabela 7 estão identificadas as bandas mais características do PVA e de suas ligações cruzadas produzidas pelo glutaraldeído. A Figura 36 mostra os espectros de cada amostra.

Em todas as amostras, o sinal de maior intensidade, com pico em 3294 cm^{-1} , é referente ao estiramento O-H e das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Os picos em 1420 , 2851 e 2940 cm^{-1} remetem a estiramento e deformação dos grupos alquila (C-H) (PAL; BANTHIA; MAJUMDAR, 2006; SOCRATES, 2007; MANSUR *et al.*, 2008).

Conforme aumenta a quantidade de glutaraldeído nas amostras, pode-se observar um aumento progressivo na intensidade do pico em 1716 cm^{-1} em relação ao seu vizinho em 1732 cm^{-1} . Estes picos correspondem ao estiramento das ligações C-O e C=O respectivamente (AZEVEDO; SOUZA; MELO, 1999; SOCRATES, 2007; MANSUR *et al.*, 2008). Isto indica o aumento do teor de ligações cruzadas formadas pela reação com o glutaraldeído (Figuras 15 e 16).

As bandas em 1088 e 1250 cm^{-1} são referentes ao estiramento assimétrico das ligações C-O-C presentes nos grupamentos acetato e nas ligações cruzadas com glutaraldeído (Figuras 15 e 16), como é descrito na literatura (SOCRATES, 2007; MANSUR *et al.*, 2008).

Um leve sinal em 1141 cm^{-1} está relacionado à porção cristalina das cadeias poliméricas. De acordo com a literatura, este pico está relacionado com estiramento simétrico C-C ou com estiramento C-O de uma porção das cadeias onde ligações de hidrogênio intramoleculares são formadas entre dois grupos hidroxila (-OH) vizinhos, que estão em um mesmo lado do plano da cadeia de carbonos (MANSUR *et al.*,

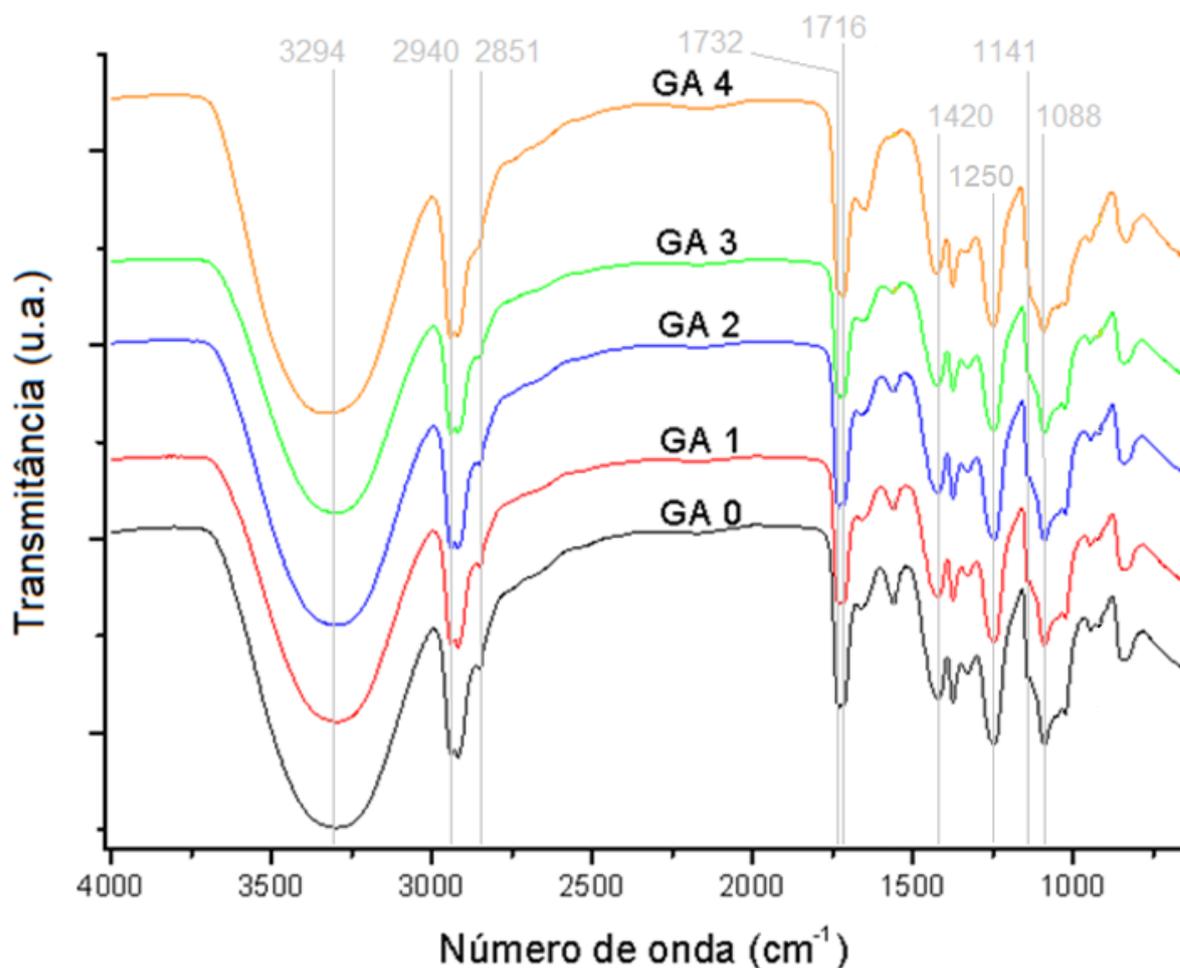
2008). No espectro referente à amostra GA 4, este sinal é praticamente inexistente, indicando menor organização estrutural em comparação às demais amostras.

Tabela 7. Relação dos picos verificados por espectrometria de absorção no infravermelho por transformada de Fourier com seus respectivos grupamentos químicos.

Número de onda (cm^{-1})	Grupamento químico	Referências
1088	C-O-C (PVA e PVA+GA)	MANSUR <i>et al.</i> , 2008
1141	C-C ou C-O (PVA)	MANSUR <i>et al.</i> , 2008
1250	C-O-C (PVA e PVA+GA)	SOCRATES, 2007
1420	CH_2 (PVA)	MANSUR <i>et al.</i> , 2008
1716	C-O(PVA e PVA+GA)	AZEVEDO; SOUZA; MELO, 1999
1732	C=O (PVA)	MANSUR <i>et al.</i> , 2008
2851	C-H (PVA)	MANSUR <i>et al.</i> , 2008
2940	C-H (PVA)	PAL; BANTHIA; MAJUMDAR, 2006
3294	-OH (PVA e PVA+GA)	MANSUR <i>et al.</i> , 2008

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 36. Espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier das amostras de PVA contendo diferentes teores de ligações cruzadas.



6.4.4. Espectrometria de absorção no ultravioleta-visível

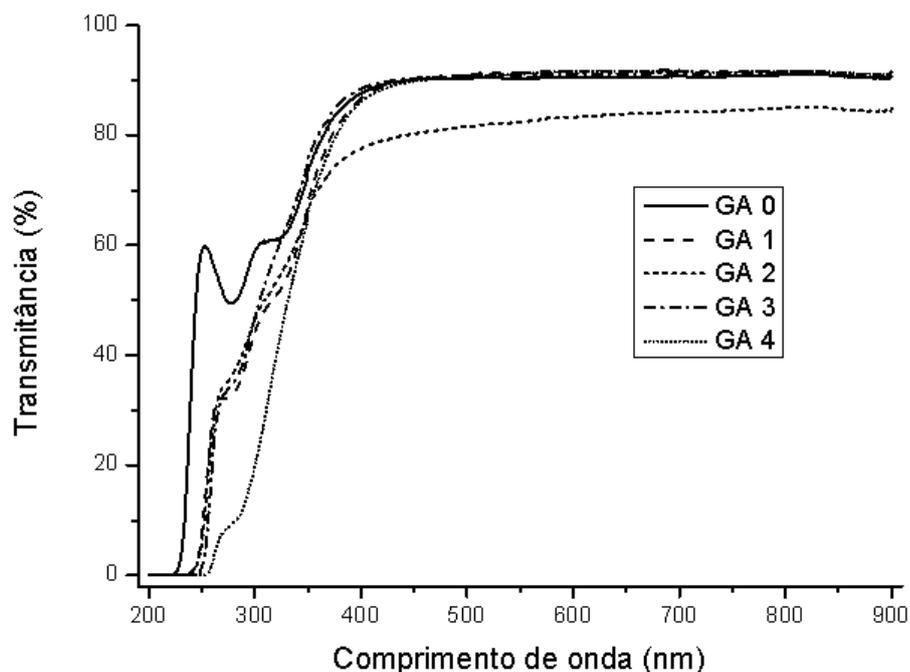
A transmitância dos filmes produzidos foi verificada mostrando que todas as amostras produzidas neste estudo são transparentes à luz visível (Figura 37), sendo assim, a presença de ligações cruzadas não afeta a transparência do PVA. Este comportamento não é comum para polímeros semicristalinos como o PVA, porém, isto acontece devido à dimensão nanométrica dos cristais formados pelo polímero. É conhecido que um dos motivos causadores da opacidade nos materiais em determinada faixa de comprimentos de onda é a dimensão das descontinuidades presentes no mesmo. Neste caso, as descontinuidades são os cristalitos de PVA em meio ao restante da massa polimérica amorfa. Se os cristalitos presentes na estrutura apresentassem dimensões na escala de tamanho dos comprimentos de onda na faixa da luz visível, os filmes produzidos seriam opacos. Por isso, o caráter transparente dos filmes remete à dimensão nanométrica dos cristalitos, pois se sabe pelos resultados de difratometria de raios X apresentados, que os filmes produzidos não são completamente amorfos, apresentando uma parcela de massa cristalina. Esta explicação confere com resultados presentes na literatura, obtidos pela técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos, que é utilizada, entre outros, para obter informações como dimensões das descontinuidades nanométricas em materiais (MANSUR *et al.*, 2008).

Observa-se também na Figura 37 que, em comprimentos de onda inferiores à faixa da luz visível (luz ultravioleta), a transmitância da amostra de PVA puro (GA 0) diminui progressivamente, confirmando a presença das descontinuidades nanométricas. Além disso, nesta mesma região do espectro, as amostras que contém ligações cruzadas apresentam transmitância inferior à amostra GA 0, o que indica absorção dos grupamentos aldeído presentes no glutaraldeído residual não reagido, que possui absorção nesta região, como já foi reportado em trabalhos anteriores (AZEVEDO; SOUZA; MELO, 1999).

De forma inesperada, a amostra GA 2 apresentou transmitância à luz visível menor do que todas as outras, que apresentaram comportamento extremamente semelhante. O perfil da curva desta amostra é similar ao padrão seguido por todas as outras, porém com transmitância menor em aproximadamente 8%. Na região da radiação ultravioleta, a transmitância desta amostra também foi inferior às demais,

porém com um perfil de curva diferenciado. Estas singularidades não puderam ser explicadas pelas técnicas utilizadas neste trabalho.

Figura 37. Espectros de transmitância das amostras de PVA contendo diferentes teores de ligações cruzadas.



6.4.5. Análise termogravimétrica

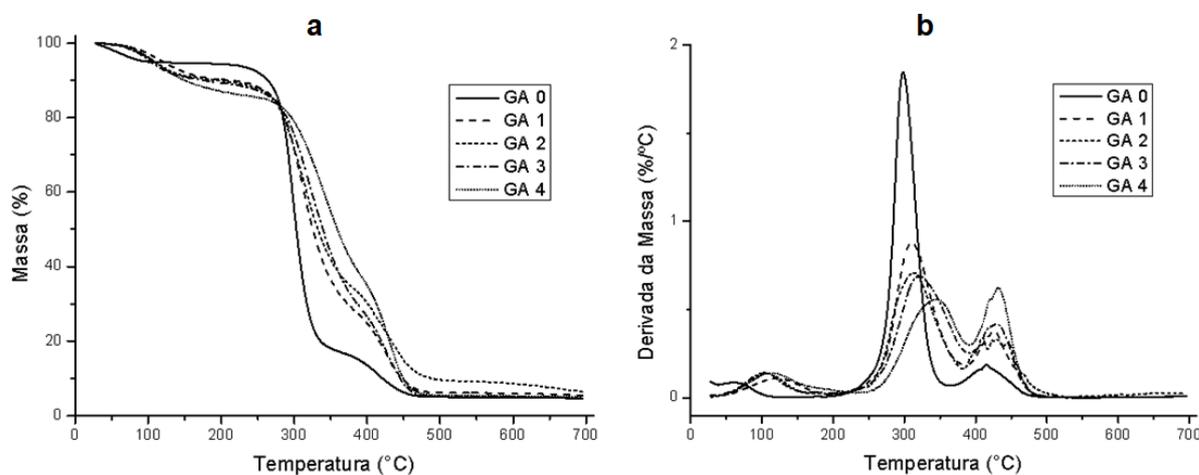
Assim como acontece com o PVA analisado sem qualquer tratamento prévio (Figura 28), em forma de pó, as amostras representadas na Figura 38 mostraram três etapas de perda de massa.

Na primeira etapa, referente à perda de moléculas de água, pode-se observar que a amostra GA 0 se mostrou menos úmida que as demais, e com o aumento da massa molar das amostras, a umidade cresce, podendo-se concluir que o processo de secagem é dificultado pelo aumento da extensão das cadeias poliméricas. A reticulação da estrutura macromolecular é mais um fator de armazenamento de água, pois, como era esperado, a amostra GA 4 apresentou maior perda de umidade. As amostras GA 1, GA 2 e GA 3 liberaram quantidades de água bem semelhantes. Além disso, outra evidência é o deslocamento do pico da derivada do sinal de perda de umidade (Figura 38b) para temperaturas mais elevadas nas amostras com maior teor de ligações cruzadas, que indica que foi necessário maior

fornecimento de energia térmica para que este evento fosse concluído, fenômeno este que pode ser observado também na Figura 38a.

A segunda etapa de degradação, como já discutido anteriormente para amostras desta natureza, se refere aos eventos de perda dos grupamentos hidroxila do PVA, despolimerização das cadeias macromoleculares e quebra das ligações cruzadas formadas pela reação química com glutaraldeído. É muito perceptível na Figura 38a a diminuição progressiva da inclinação das curvas com o aumento da quantidade de ligações cruzadas nas amostras. Isto indica que quanto maior a quantidade de ligações cruzadas, maior é a resistência térmica do material, que passa a apresentar menor perda de massa por variação de temperatura, como é evidenciado na Figura 38b, onde se observa uma diminuição progressiva na intensidade do pico referente a esta segunda etapa de perda de massa, combinado com o deslocamento do mesmo para temperaturas maiores conforme o aumento do teor das ligações cruzadas.

Figura 38. (a) Perfis de degradação térmica das amostras produzidas e (b) as curvas de suas derivadas.



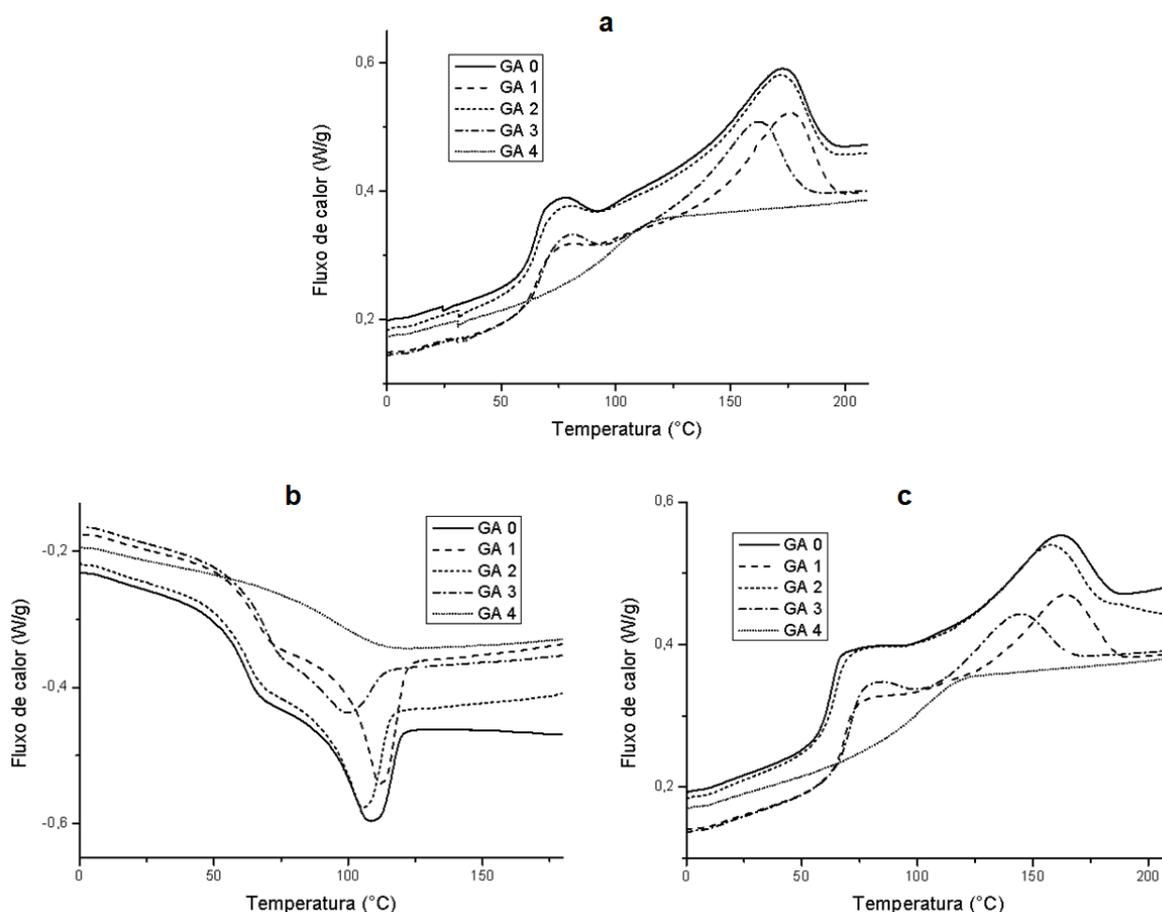
A terceira etapa de perda de massa também pode ser observada para todas as amostras (Figura 38a), porém o pico da derivada deste sinal teve sua intensidade aumentada progressivamente com o aumento do teor de ligações cruzadas nas amostras (Figura 38b). Isto não deve ser atribuído a uma maior ocorrência deste evento, mas sim à convolução parcial com o sinal da segunda etapa de perda de massa, que tem seu término retardado pela quebra das ligações cruzadas, liberando

compostos voláteis. Esta maior proximidade entre as duas etapas em questão faz com que a inclinação da curva de termogravimetria tenha maior inclinação na terceira e última etapa, aumentando a intensidade de sua derivação.

6.4.6. Calorimetria de varredura diferencial

A Figura 39 mostra as regiões de interesse nas curvas, obtidas por calorimetria de varredura diferencial, utilizadas para calcular os valores de T_g , T_c e T_m das amostras de PVA. Estes valores estão claramente organizados na Tabela 8, bem como a entalpia de fusão (ΔH_m) de cada amostra. As curvas completas podem ser visualizadas no Anexo B (Figura B1).

Figura 39. Curvas de calorimetria de varredura diferencial das amostras de PVA. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.



O aumento da massa molar do polímero não influencia significativamente na T_g do PVA até certa concentração de ligações cruzadas. A partir da amostra GA 3,

houve aumento superior a 2 °C com relação à média das amostras de massa molar mais baixa. A reticulação do polímero (massa molar infinita) na amostra GA 4 aumenta a T_g em 30 °C em relação à amostra não reticulada de maior massa molar (GA 3). Isto acontece devido à resistência criada pelas ligações cruzadas à mobilidade da porção amorfa das macromoléculas, que passam a necessitar de maior quantidade de energia térmica para assumir maiores graus de liberdade.

Tabela 8. Propriedades termo-físicas, obtidas por calorimetria de varredura diferencial, das amostras de PVA.

Amostra	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
GA 0	65,5	108,5	162,2	14,16
GA 1	65,4	111,9	163,9	15,19
GA 2	65,7	105,6	157,8	14,21
GA 3	68,1	99,5	144,3	9,11
GA 4	98,7	--	--	--

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tanto a T_c quanto a T_m do PVA foram afetadas pela formação de ligações cruzadas, apresentando pequeno aumento com baixo teor destas ligações (amostra GA 1). Após o aumento inicial, estes valores decresceram progressivamente com o aumento da massa molar nas amostras GA 2 e GA 3.

A formação de rede macromolecular tridimensional na amostra GA 4 impediu a formação de fase cristalina na amostra, sendo assim, o material possui estrutura completamente amorfa, não apresentando T_c e T_m. Isto acontece porque, após o processo de reticulação, as macromoléculas não possuem mobilidade suficiente para se organizarem, devido ao alto teor de ligações cruzadas que mantêm a estrutura presa.

A partir dos picos de fusão apresentados na Figura 39c, foi calculada a entalpia de fusão de cada amostra, que é um indicativo do grau de cristalinidade das mesmas, pois quanto maior o ΔH_m, maior é a porção cristalina. As variações entre cada uma delas segue a mesma tendência dos valores de T_c e T_m, indicando a amostra GA 1 como a mais cristalina, a amostra GA 3 como a menos cristalina, e a GA 4 com ausência de cristalinidade. Esta tendência nos valores de ΔH_m elucida os resultados de T_m, considerando que maiores porções cristalinas necessitam de maior quantidade de energia térmica para que sua estrutura seja desorganizada. Além disso, um material intrinsecamente mais cristalino é capaz de se reorganizar

em temperaturas mais elevadas, o que justifica a mesma tendência nos valores de T_c .

6.4.7. Análise termo dinâmico-mecânica

As propriedades dinâmico-mecânicas em função da temperatura das amostras de PVA estão representadas graficamente na Figura 40.

As curvas referentes ao módulo de armazenamento (E') (Figura 40^a) seguem um perfil semelhante de decaimento em temperaturas próximas a 20 °C, passando a apresentar E' praticamente nulo, devido à transição vítrea dos materiais. Em temperaturas inferiores, o aumento inicial da massa molar do polímero (amostra GA 1) causa uma diminuição na resistência do mesmo à deformação elástica, porém esta resistência passa a aumentar de acordo com o progressivo aumento da massa molar. Contudo, a reticulação do polímero torna a causar diminuição no E' , que decai para valores próximos ao do PVA sem ligações cruzadas. A amostra de maior E' em temperaturas inferiores à T_g foi a GA 3, que é do polímero não-reticulado de maior massa molar.

O módulo de perda (E''), como apresentado na Figura 40^b, apresenta para todas as amostras não-reticuladas um pico muito bem definido correspondente à relaxação que ocorre durante a transição vítrea do material, chamada neste contexto de relaxação α , onde boa parte da energia fornecida ao mesmo é dissipada através de movimentações das macromoléculas. Entretanto, a amostra GA 4, que consiste em um material reticulado, apresentou um largo sinal anterior à T_g , intenso em temperaturas abaixo de 0 °C, que é descrita na literatura como uma relaxação complexa produzida pelo movimento dos grupamentos hidroxila que estão interagindo com moléculas de água, conhecida como relaxação β (PEREÑA *et al.*, 2000). Este sinal pode ser observado em intensidade muito menor na amostra GA 3, sendo assim, o que justifica a intensidade forte do mesmo na amostra GA 4 é a formação da rede macromolecular tridimensional, que retém maior teor de umidade, concordando com o que foi observado pela técnica de análise termogravimétrica (sessão 6.4.5.).

A Tabela 9 mostra os valores de T_g obtidos pelas curvas de Tan Delta (Figura 40^c) das amostras de PVA. Os valores aqui apresentados são completamente diferentes daqueles obtidos pela técnica de calorimetria de varredura diferencial. Isto

acontece devido à diferença entre os dois métodos analíticos utilizados, pois os mesmos envolvem princípios extremamente singulares de medição, além de taxa de aquecimento e geometria de amostra também diferentes. Somado a isto, existe também a possibilidade de ocorrerem reorganizações estruturais nas amostras durante as medidas de análise termo dinâmico-mecânica (ZHANG *et al.*, 2012).

Figura 40. Análise termo dinâmico-mecânica do PVA com diferentes teores de ligações cruzadas. (a) Módulo de armazenamento, (b) Módulo de perda e (c) Tan Delta.

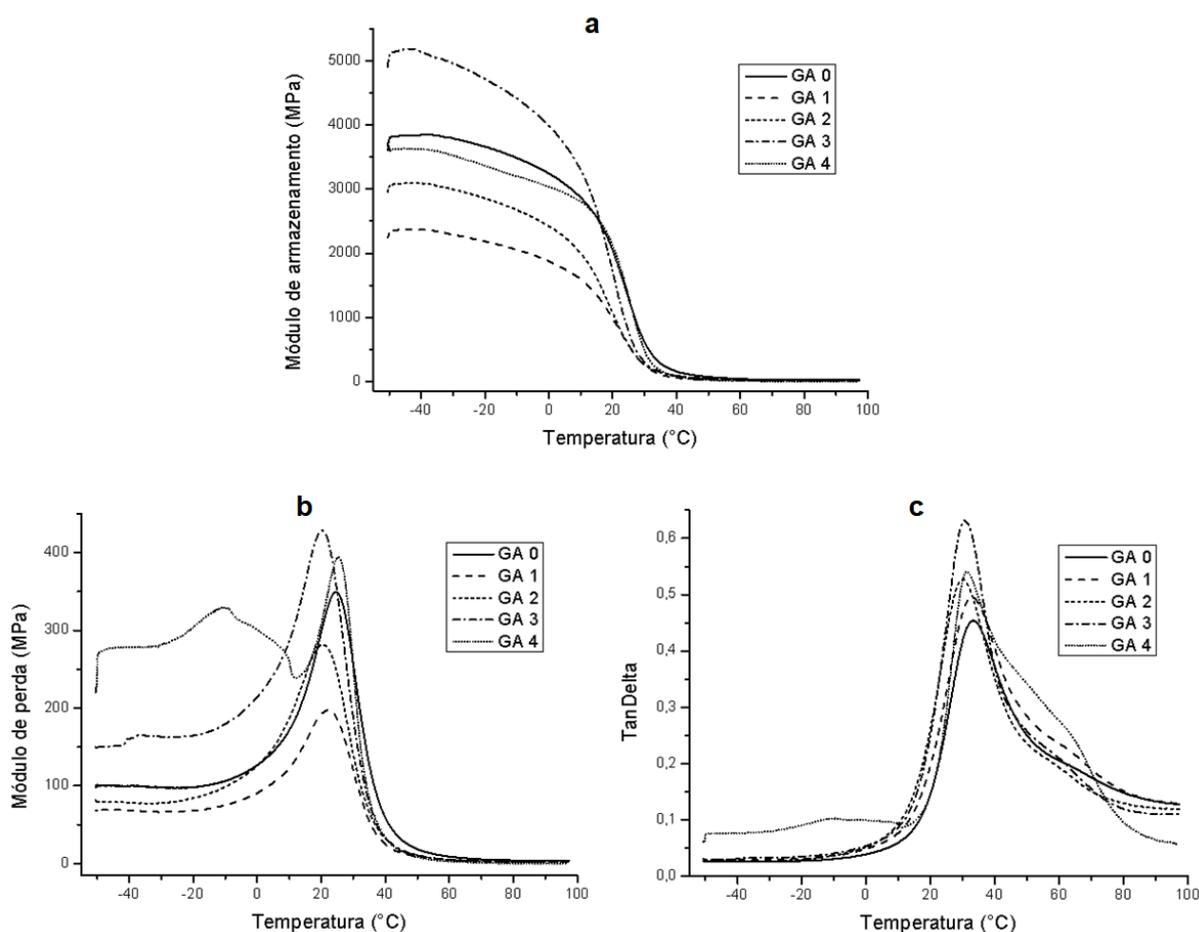


Tabela 9. Valores de temperatura de transição vítrea verificadas nas curvas de Tan Delta das amostras de PVA com diferentes teores de ligações cruzadas.

Amostra	Tg (°C)
GA 0	33,3
GA 1	32,8
GA 2	30,0
GA 3	30,7
GA 4	31,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

7 CONCLUSÃO

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, difratometria de raios X, microscopia óptica, espectroscopia Raman e microscopia de força atômica confirmaram a produção das partículas de carbono de natureza grafítica e a fixação de dióxido de titânio em sua superfície. As dimensões das partículas não apresentaram uma distribuição estreita.

Os hidrogéis de amilopectina/PVA foram produzidos com e sem partículas e suas propriedades foram medidas. A presença de partículas no meio reacional dificulta a formação de ligações cruzadas, diminuindo as propriedades mecânicas e térmicas do hidrogel. Além disso, estes hidrogéis foram utilizados na montagem de dispositivos e os resultados mostraram que as partículas de rGO/TiO₂ não devem ser utilizadas para a aplicação em questão, pois não responderam aos estímulos elétricos aplicados. Contudo, as partículas de rGO se mostraram promissoras, apresentando orientação sob ação do campo elétrico formado no sistema, aumentando a transmitância do dispositivo SPD progressivamente com o aumento da voltagem aplicada.

O PVA se mostrou suscetível à formação de hidrogel em concentração de glutaraldeído superior àquela utilizada para o híbrido amilopectina/PVA. Menores concentrações de agente reticulante foram capazes de formar ligações cruzadas no PVA, porém sem a formação de uma rede macromolecular tridimensional, mas sim aumentando sua massa molar, causando alterações significativas em suas propriedades estruturais, térmicas e mecânicas.

8 SUGESTÕES

- Melhorar o método de produção das partículas, para que seja possível obter distribuições mais estreitas de altura máxima e de comprimento, que estejam dentro das exigências para a aplicação em questão;
- A partir do estudo realizado com o PVA, verificar a máxima quantidade de amilopectina que pode ser adicionada à porção polimérica do hidrogel sem que a transmitância do material se torne inadequada para janelas inteligentes;
- Realizar estudo para conhecer a menor quantidade de partículas necessária para tornar o hidrogel opaco;

- Testar novos dispositivos, montados na configuração Ag, após a realização das sugestões anteriores.

REFERÊNCIAS

AHMED, E. M. Hydrogel: preparation, characterization and applications: A review. **Journal of Advanced Research**, [S.l.], v. 6, p. 105-121, 2015. DOI: 10.1016/j.jare.2013.07.006. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S2090123213000969>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

AZEVEDO, W. M.; SOUZA, J. M.; MELO, J. V. Semi-interpenetrating polymer networks based on polyaniline and polyvinyl alcohol–glutaraldehyde. **Synthetic Metals**, [S.l.], v. 100, p. 241–248, 1999. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0379677998014817>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

AZHAR, F. F.; OLAD, A.; MIRMOHSENI, A. Development of novel hybrid nanocomposites based on natural biodegradable polymer–montmorillonite/polyaniline: preparation and characterization. **Polymer Bulletin**, [S.l.], v. 71, p. 1591-1610, 2014. DOI: 10.1007/s00289-014-1143-0. Disponível em: <<https://link-springer-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/article/10.1007/s00289-014-1143-0>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

BAETENS, R.; JELLE, B. P.; GUSTAVSEN, A. Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [S.l.], v. 94, n. 2, p. 87-105, 2010. DOI: 10.1016/j.solmat.2009.08.021. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0927024809002992>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

BARRIOS, D.; VERGAZ, R.; PENA, J. M. S.; GARCÍA-CÁMARA, B.; GRANQVIST, C. G.; NIKLASSON, G. A. Simulation of the thickness dependence of the optical properties of suspended particle devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [S.l.], v. 143, p. 613-622, 2015. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.05.044. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0927024815002615>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

BARRIOS, D.; VERGAZ, R.; PENA, J. M. S.; GRANQVIST, C. G.; NIKLASSON, G. A. Toward a quantitative model for suspended particle devices: Optical scattering and absorption coefficients. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [S.l.], v. 111, p. 115-122, 2013. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.12.012. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0927024812005429>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

BERDAHL, P. Pigments to reflect the infrared radiation from fire. **Journal of Heat Transfer**, [S.l.], v. 117, n. 2, p. 355-358, 1995. DOI: 10.1115/1.2822529. Disponível em: <<http://heattransfer.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?articleid=1442020>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

BONACCORSO, F.; SUN, Z.; HASAN, T.; FERRARI, A. C. Graphene photonics and optoelectronics. **Nature Photonics**, [S.l.], v. 4, p. 611-622, 2010. DOI: 10.1038/NPHOTON.2010.186. Disponível em: <<https://www-nature.ez29.capes.proxy.ufrj.br/articles/nphoton.2010.186>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

CAI, G.; TU, J.; ZHANG, J.; MAI, Y.; LU, Y.; GU, C.; WANG, X. An efficient route to a porous NiO/reduced graphene oxide hybrid film with highly improved electrochromic properties. **Nanoscale**, [S.l.], v. 4, p. 5724-5730, 2012. DOI: 10.1039/c2nr31397a. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlehtml/2012/nr/c2nr31397a>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, [S.l.], v. 64, p. 225-229, 2013. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.07.055. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0008622313006891>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

CHEN, T.; ZENG, B.; LIU, J. L.; DONG, J. H.; LIU, X. Q.; WU, Z.; YANG, X. Z.; LI, Z. M. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. **Journal of Physics: Conference Series**, [S.l.], v. 188, p. 1-5, 2009. DOI: 10.1088/1742-6596/188/1/012051. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/article/10.1088/1742-6596/188/1/012051/meta>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

CHIENG, B. W.; IBRAHIM, N. A.; YUNUS, W. M. Z. W.; HUSSEIN, M. Z. Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets. **Polymers**, [S.l.], v. 6, n. 1, p. 93-104, 2014. DOI: 10.3390/polym6010093. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/6/1/93/htm>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

CUCE, E.; CUCE, P. M. Vacuum glazing for highly insulating windows: Recent developments and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v. 54, p. 1345-1357, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.134. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S1364032115012137>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

DE MORAIS, A. Preparação e caracterização de filmes compósitos contendo nanopartículas de TiO₂ e óxido de grafeno reduzido para estudos da foto-oxidação da água e aplicação em células solares. Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/248419>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

DIFFEY, B. L. Human exposure to ultraviolet radiation. **Journal of Cosmetic Dermatology**, [S.l.], v. 1, p. 124–130, 2003. DOI: 10.1046/j.1473-2165.2002.00060.x. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1046/j.1473-2165.2002.00060.x>>. Acesso em: 22 maio 2017.

DREYER, D. R.; JIA, H. –P.; TODD, A. D.; GENG, J.; BIELAWSKI, C. W. Graphite oxide: a selective and highly efficient oxidant of thiols and sulfides. **Organic and Biomolecular Chemistry**, [S.l.], v. 9, p. 7292-7295, 2011. DOI: 10.1039/c1ob06102j. Disponível em: <<http://pubs-rsc.org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlehtml/2011/ob/c1ob06102j>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R.S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, [S.l.], v. 39, p. 228-240, 2010. DOI: 10.1039/b917103g. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cs/b917103g#!divAbstract>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

DUSSAULT, J.; GOSSELIN, L.; GALSTIAN, T. Integration of smart windows into building design for reduction of yearly overall energy consumption and peak loads. **Solar Energy**, [S.l.], v. 86, n. 11, p. 3405-3416, 2012. DOI: 10.1016/j.solener.2012.07.016. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0038092X12002782>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

FAN, Z.; LIU, B.; WANG, J.; ZHANG, S.; LIN, Q.; GONG, P.; MA, L.; YANG, S. A novel wound dressing based on Ag/graphene polymer hydrogel: effectively kill bacteria and accelerate wound healing. **Advanced Fuctional Materials**, [S.l.], v. 24, p. 3933-3943, 2014. DOI: 10.1002/adfm.201304202. Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1002/adfm.201304202>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

FAVOINO, F.; FIORITO, F.; CANNAVALE, A.; RANZI, G.; OVEREND, M. Optimal control and performance of photovoltachromic switchable glazing for building integration in temperate climates. **Applied Energy**, [S.l.], v. 178, p. 943-961, 2016. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.06.107. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0306261916308820>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

FERREIRA, E. H. M.; MOUTINHO, M. V. O.; STAVALE, F.; LUCCHESI, M. M.; CAPAZ, R. B.; ACHETE, C. A.; JORIO, A. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. **Physical Review B**, [S.I.], v. 82, p. 125429-1 – 125429-9, 2010. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.125429. Disponível em: <<https://journals-aps.ez29.capes.proxy.ufrj.br/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.82.125429>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

FISCHER, P.; TIBBITT, M.; KLOXIN, A.; ANSETH, K.; OAKEY, J. Photodegradable hydrogels for selective capture and release of mammalian cells. **Biomedical sciences instrumentation**, [S.I.], p. 62-67, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/268791453_Photodegradable_hydrogels_for_selective_capture_and_release_of_Mammalian_cells>. Acesso em: 16 jul. 2017.

GEIM, A. K.; GRIGORIEVA I. V. Van der Waals heterostructures. **Nature**, [S.I.], v. 499, p. 419-425, 2013. DOI: 10.1038/nature12385. Disponível em: <<https://www-nature.ez29.capes.proxy.ufrj.br/articles/nature12385>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

GHOSH, A.; NORTON, B.; DUFFY, A. First outdoor characterization of a PV powered suspended particle device switchable glazing. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [S.I.], v. 157, p. 1-9, 2016. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.05.013. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0927024816301088>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

GHOSH, A.; NORTON, B.; DUFFY, A. Measured overall heat transfer coefficient of a suspended particle device switchable glazing. **Applied Energy**, [S.I.], v. 159, p. 362-369, 2015. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.09.019. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0306261915010892>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

GHOSH, A.; NORTON, B.; DUFFY, A. Measured thermal performance of a combined suspended particle switchable device evacuated glazing. **Applied Energy**, [S.I.], v. 169, p. 464-480, 2016. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.02.031. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0306261916301544>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

GRANQVIST, C. G. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices. **Thin Solid Films**, [S.I.], v. 564, p. 1-38, 2014. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.02.002. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S004060901400128X>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

HOLICK, M. F. Environmental factors that influence the cutaneous production of vitamin D. **The American journal of clinical nutrition**, [S.l.], v. 61, n. 3, p. 638S-645S, 1995. Disponível em: <<https://academic-oup-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/ajcn/article-abstract/61/3/638S/4652006>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

HU, K.; KULKARNI, D. D.; CHOI, I.; TSUKRUK, V. V. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 39, p. 1934-1972, 2014. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2014.03.001. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0079670014000367>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

JEON, I. -Y.; CHOI, H. -J.; JUNG, S. -M.; SEO, J. -M.; KIM, M. -J.; DAI, L.; BAEK, J. -B. Large-Scale Production of Edge-Selectively Functionalized Graphene Nanoplatelets via Ball Milling and Their Use as Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 135, p. 1386-1393, 2013. DOI: 10.1021/ja3091643. Disponível em: <<https://pubs-ac-s-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/ja3091643>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

JEON, I. -Y.; ZHANG, S.; ZHANG, L.; CHOI, H. -J.; SEO, J. -M.; XIA, Z.; DAI, L.; BAEK, J. -B. Edge-Selectively Sulfurized Graphene Nanoplatelets as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction: The Electron Spin Effect. **Advanced Materials**, [S.l.], v. 25, p. 6138-6145, 2013. DOI: 10.1002/adma.201302753. Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1002/adma.201302753>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

JIANG, X.; JIANG, T.; GAN, L.; ZHANG, X.; DAI, H.; ZHANG, X. The plasticizing mechanism and effect of calcium chloride on starch/poly(vinyl alcohol) films. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 90, p. 1677-1684, 2012. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.07.050. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0144861712007230>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

KAMALISARVESTANI, M.; SAIDUR, R.; MEKHILEF, S.; JAVADI, F. S. Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v. 26, p. 353-364, 2013. DOI: 10.1016/j.rser.2013.05.038. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S1364032113003419>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

KAMOUN, E. A.; CHEN, X.; ELDIN, M. S. M.; KENAWY, E. S. Crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels for wound dressing applications: A review of remarkably blended polymers. **Arabian Journal of Chemistry**, [S.l.], v. 8, n.1, p. 1-14, 2015. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.07.005. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S1878535214001403>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

KING, P. J. S.; SAIANI, A.; BICHENKOVA, E. V.; MILLER, A. F. A *de novo* self-assembling peptide hydrogel biosensor with covalently immobilised DNA-recognising motifs. **Chemical Communication**, [S.l.], v. 52, p. 6697-6900, 2016. DOI: 10.1039/c6cc01433j. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlehtml/2016/cc/c6cc01433j>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

KRUMOVA, M.; LÓPEZ, D.; BENAVENTE, R.; MIJANGOS, C.; PEREÑA, J. M. Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). **Polymer**, [S.l.], v. 41, n. 26, p. 9265–9272, 2000. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0032386100002871>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

KWON, H. –K.; LEE, K. –T.; HUR, K.; MOON, S. H.; QUASIM, M. M.; WILKINSON, T. D.; HAN, J. –Y.; KO, H.; HAN, I. –K.; PARK, B.; MIN, B. K.; JU, B. –K.; MORRIS, S. M.; FRIEND, R. H.; KO, D. –H. Optically Switchable Smart Windows with Integrated Photovoltaic Devices. **Advanced Energy Materials**, [S.l.], v. 5, p. 1-6, 2015. DOI: 10.1002/aenm.201401347. Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1002/aenm.201401347>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

LI, G.; LUICAN, A.; ANDREI, E. Y. Scanning Tunneling Spectroscopy of Graphene on Graphite. **Physical Review Letters**, [S.l.], v. 102, n. 17, 2009. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.176804. Disponível em: <<https://journals-aps.ez29.capes.proxy.ufrj.br/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.102.176804>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

LI, X.; WANG, H.; ROBINSON, J. T.; SANCHEZ, H.; DIANKOV, G.; DAI, H. Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 131, p. 15939-15944, 2009. DOI: 10.1021/ja907098f. Disponível em: <<https://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/ja907098f>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

LIN, N.; HUANG, J.; DUFRESNE, A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review. **Nanoscale**, [S.l.], v. 4, p. 3274-3294, 2012. DOI: 10.1039/c2nr30260h. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlehtml/2012/nr/c2nr30260h>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

LOONEN, R. C. G. M.; SINGARAVEL, S.; TRCKA, M.; CÓSTOLA, D.; HENSEN, J. L. M. Simulation-based support for product development of innovative building envelope components. **Automation in Construction**, [S.l.], v. 45, p. 86-95, 2014. DOI: 10.1016/j.autcon.2014.05.008. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0926580514001198>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

MANSUR, H. S.; SADAHIRA, C. M.; SOUZA, A. N.; MANSUR, A. A. P. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering C**, [S.l.], v. 28, p. 539-548, 2008. DOI: 10.1016/j.msec.2007.10.088. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0928493107002408>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

MORADI, K.; ZAHAB, B. E. Controllable optical transparency using an acoustic standing-wave device. **Optical Materials**, [S.l.], v. 47, p. 582-585, 2015. DOI: 10.1016/j.optmat.2015.06.011. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0925346715003717>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

NAMAZI, H.; DADKHAH, A. Convenient method for preparation of hydrophobically modified starch nanocrystals with using fatty acids. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 79, p. 731–737, 2010. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.09.033. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0144861709005384>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. **Reviews of Modern Physics**, [S.l.], v. 83, p. 837-849, 2011. DOI: 10.1103/RevModPhys.83.837. Disponível em: <<https://journals-aps.ez29.capes.proxy.ufrj.br/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.83.837>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

OBRAZTSOV, A. N. Chemical Vapour Deposition: Making graphene on a large scale. **Nature Nanotechnology**, [S.l.], v. 4, p. 212-213, 2009. DOI: 10.1038/nnano.2009.67. Disponível em: <<https://www-nature.ez29.capes.proxy.ufrj.br/articles/nnano.2009.67>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

PAL, K.; BANTHIA, A. K.; MAJUMDAR D. K. Preparation of transparent starch based hydrogel membrane with potential application as wound dressing. **Trends in Biomaterials and Artificial Organs**, [S.l.], v. 20, n. 1, p. 59-67, 2006. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/202072449_Preparation_of_transparent_starch_based_hydrogel_membrane_with_potential_application_as_wound_dressing>. Acesso em: 16 jul. 2017.

PAN, X.; ZHAO, Y.; LIU, S.; KORZENIEWSKI, C. L.; WANG, S.; FAN, Z. Comparing Graphene-TiO₂ Nanowire and Graphene-TiO₂ Nanoparticle Composite Photocatalysts. **ACS Applied Materials and Interface**, [S.l.], v. 4, p. 3944-3950, 2012. DOI: 10.1021/am300772t. Disponível em: <<https://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/am300772t>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

PEI, S.; CHENG, H. –M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, [S.l.], v. 50, p. 3210-3228, 2012. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.010. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0008622311008967>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

ROZADA, R.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Towards full repair of defects in reduced graphene oxide films by two-step graphitization. **Nano Research**, [S.l.], v. 6, n. 3, p. 216-233, 2013. DOI: 10.1007/s12274-013-0298-6. Disponível em: <<https://link-springer-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/article/10.1007/s12274-013-0298-6>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

SAXENA, A. K. Synthetic biodegradable hydrogel (Pleura Seal) sealant for sealing of lung tissue after thoracoscopic resection. **The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery**, [S.l.], v. 139, p. 496-497, 2010. DOI: 10.1016/j.jtcvs.2008.11.003. Disponível em: <[https://www.jtcvs.org/article/S0022-5223\(08\)01940-5/fulltext](https://www.jtcvs.org/article/S0022-5223(08)01940-5/fulltext)>. Acesso em: 16 jul. 2017.

SHAHRIARY, L.; ATHAWALE, A. A. Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. **International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering**, [S.l.], v. 2, n. 1, p. 58-63, 2014. Disponível em: <<https://scholar-google-com-br.ez29.capes.proxy.ufrj.br/scholar?hl=pt-BR&q=SHAHRIARY%2C+L.%3B+ATHAWALE%2C+A.+A.+Graphene+Oxide+Synthesized+by+using+Modified+Hummers+Approach.+International+Journal+of+Renewable+Energy+and+Environmental+Engineering%2C+Pune%2C+v.+2%2C+n.+1%2C+p.+58-63%2C+2014.+>>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

SHAO, Y.; ZHANG, S.; WANG, C.; NIE, Z.; LIU, J.; WANG, Y.; LIN, Y. Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, [S.l.], v. 195, p. 4600–4605, 2010. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.02.044. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0378775310002892>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

SINGH, A.; SHARMA, P. K.; GARG, V. K.; GARG, G. Hydrogels: a review. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, [S.l.], v. 4, n. 2, p. 97-105, 2010. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/5691/02ca186649c3f5da19c5444c4d6b8a152a09.pdf>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

SOCRATES, G. Polymers – Macromolecules. In: SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. Wiley, 2007, cap. 21, p. 270-271.

SREEDHAR, B.; CHATTOPADHYAY, D. K.; KARUNAKAR, M. S. H.; SASTRY, A. R. K. Thermal and surface characterization of plasticized starch polyvinyl alcohol blends crosslinked with epichlorohydrin. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 101, p. 25-34, 2006. DOI: 10.1002/app.23145. Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1002/app.23145>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, [S.l.], v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.02.034. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0008622307000917>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

UNWIN, P. R.; GÜELL, A. G.; ZHANG, G. Nanoscale Electrochemistry of sp² Carbon Materials: From Graphite and Graphene to Carbon Nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, [S.l.], v. 49, p. 2041-2048, 2016. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00301. Disponível em: <<https://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/acs.accounts.6b00301>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

VERGAZ, R.; PENA, J. M. S.; BARRIOS, D.; PÉREZ, I.; TORRES, J. C. Electrooptical behavior and control of a suspended particle device. **Opto-Electronics Review**, [S.l.], v. 15, n. 3, p. 154-158, 2007. DOI: 10.2478/s11772-007-0013-9. Disponível em: <<https://www-degruyter-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/view/j/oere.2007.15.issue-3/s11772-007-0013-9/s11772-007-0013-9.xml>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

VERGAZ, R.; PENA, J. M. S.; BARRIOS, D.; VÁZQUEZ, C.; LALLANA, P. C. Modelling and electro-optical testing of suspended particle devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [S.l.], v. 92, n. 11, p. 1483-1487, 2008. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.06.018. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0927024808002146>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

WANG, F.; LI, Z.; KHAN, M.; TAMAMA, K.; KUPPUSAMY, P.; WAGNER, W. R.; SEN, C. K.; GUAN, J. Injectable, rapid gelling and highly flexible hydrogel composites as growth factor and cell carriers. **Acta Biomaterialia**, [S.l.], v. 6, n. 6, p. 1978-1991, 2010. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.12.011. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S1742706109005431>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

WANG, Z. Alignment of graphene nanoribbons by an electric-field. **Carbon**, [S.I.], v. 47, n. 13, p. 3050-3053, 2009. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.07.026. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0008622309004217>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

WU, S.; LADANI, R. B.; ZHANG, J.; BAFEKRPOUR, E.; GHORBANI, K.; MOURITZ, A. P.; KINLOCH, A. J.; WANG, C. H. Aligning multilayer graphene flakes with an external electric field to improve multifunctional properties of epoxy nanocomposites. **Carbon**, [S.I.], v. 94, p. 607-618, 2015. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.07. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0008622315300488>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

WU, Z. –S.; REN, W.; WEN, L.; GAO, L.; ZHAO, J.; CHEN, Z.; ZHOU, G.; LI, F.; CHENG, H. –M. Graphene Anchored with Co₃O₄ Nanoparticles as Anode of Lithium Ion Batteries with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance. **American Chemical Society Nano**, [S.I.], v. 4, n. 6, p. 3187-3194, 2010. DOI: 10.1021/nn100740x. Disponível em: <<https://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/nn100740x>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

YE, H.; MENG, X.; LONG, L.; XU, B. The route to a perfect window. **Renewable Energy**, [S.I.], v. 55, p. 448-455, 2013. DOI: 10.1016/j.renene.2013.01.003. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0960148113000281>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

YIN, Y.; TALAPIN, D. The chemistry of functional nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, [S.I.], v. 42, p. 2484-2487, 2013. DOI: 10.1039/c3cs90011h. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlehtml/2013/cs/c3cs90011h>>. Acesso em: 15 jul. 2017.

ZHANG, G.; SUN, S.; YANG, D.; DODELET, J. –P.; SACHER, E. The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H₂SO₄/HNO₃ treatment. **Carbon**, [S.I.], v. 46, n. 2, p. 196-205, 2008. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.11.002. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0008622307005763>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

ZHANG, L.; LI, K.; XIAO, W.; ZHENG, L.; XIAO, Y.; FAN, H.; ZHANG, X. Preparation of collagen-chondroitin sulfate-hyaluronic acid hybrid hydrogel scaffolds and cell compatibility in vitro. **Carbohydrate Polymers**, [S.I.], v. 84, n. 1, p. 118-125, 2011. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.11.009. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0144861710008970>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

GRAFENO. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/compostos-quimicos/grafeno/>> Acesso em: 16/11/2016.

Starch for Brewers (III:Amylopectin). Disponível em:
<<http://beerandwinejournal.com/starch-iii/>> Acesso em: 06/02/2018.

APÊNDICE A – IMAGENS DOS DISPOSITIVOS MONTADOS E TESTADOS

Figura A1. Fotografias dos dispositivos FTO, montados para os testes de transmitância, simulando janelas inteligentes.

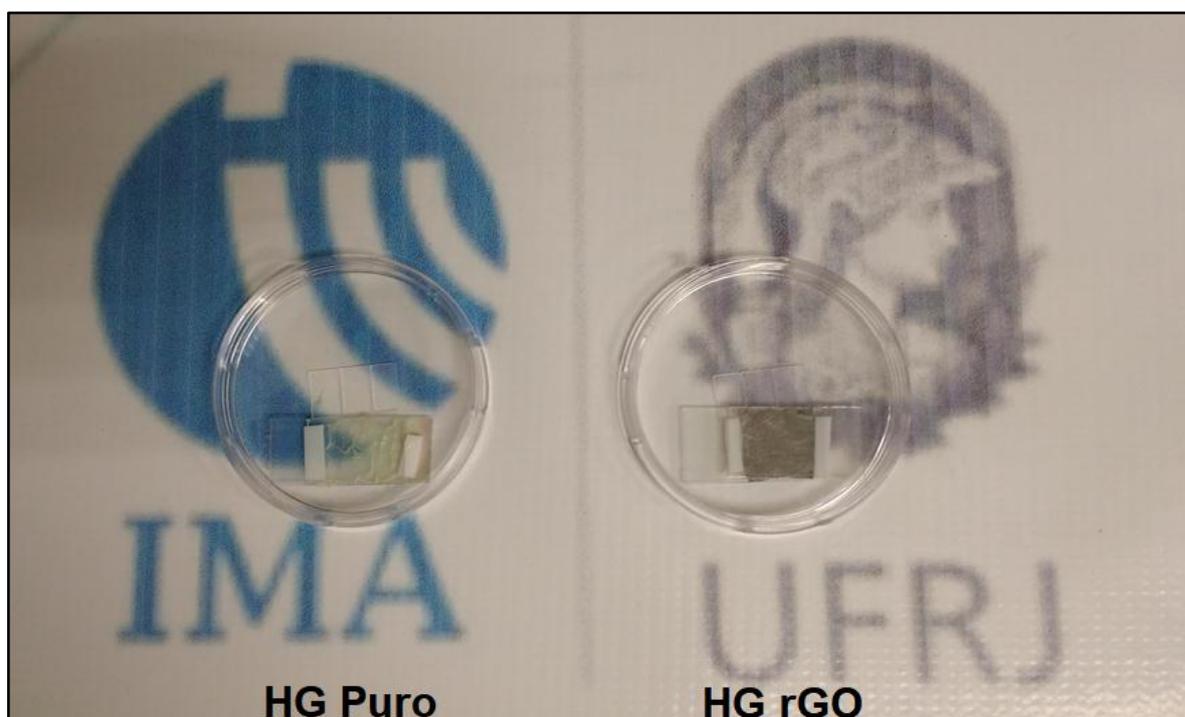
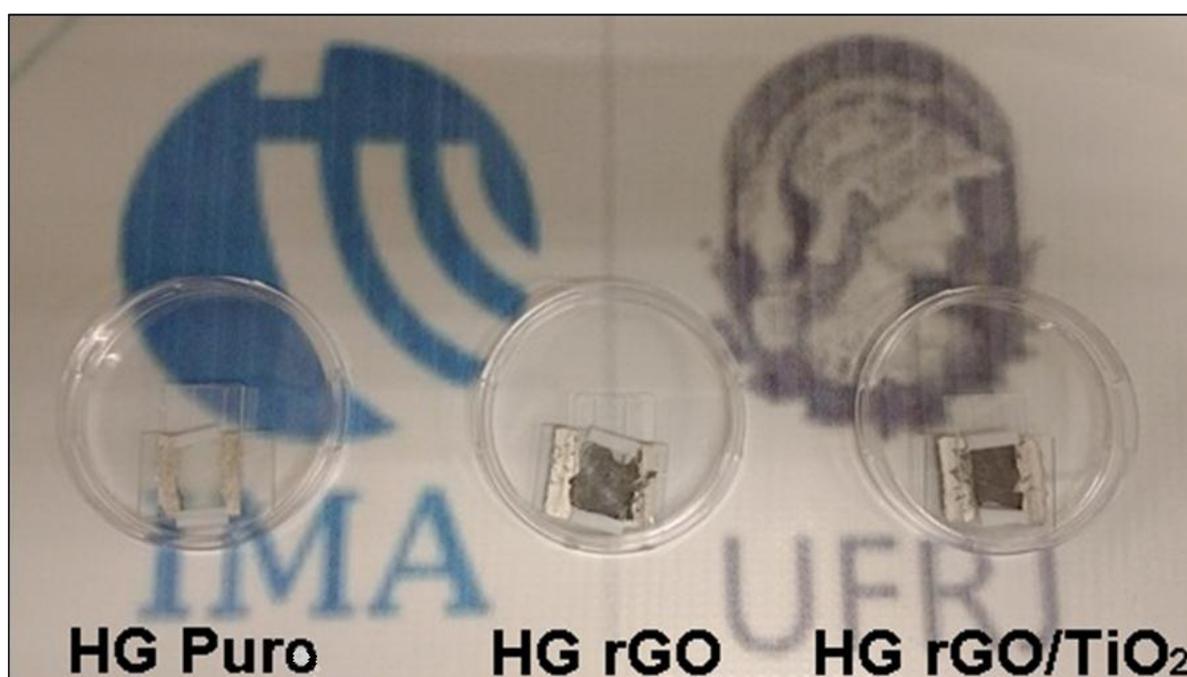


Figura A2. Fotografias dos dispositivos Ag, montados para os testes de transmitância, simulando janelas inteligentes.



APÊNDICE B – CURVAS COMPLETAS DE DSC DAS AMOSTRAS DE PVA

Figura B1. Curvas de calorimetria de varredura diferencial das amostras de PVA. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.

