



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I CAMPINA GRANDE – PB
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



ELANE DA SILVA SALVADOR

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES LAPONITA-POLIFOSFATO PARA
OBTENÇÃO DE COACERVADOS**

CAMPINA GRANDE

2022

ELANE DA SILVA SALVADOR

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES LAPONITA-POLIFOSFATO PARA
OBTENÇÃO DE COACERVADOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Nanociências e Nanomateriais.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira

CAMPINA GRANDE

2022

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S182e Salvador, Elane da Silva.
Estudo das interações laponita-polifosfato para obtenção de coacervados [manuscrito] / Elane da Silva Salvador. - 2022.
138 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.

"Orientação : Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira, Departamento de Química - CCT."

1. Biomateriais. 2. Coacervados. 3. Polifosfato. 4. Laponita. I. Título

21. ed. CDD 547

ELANE DA SILVA SALVADOR

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES LAPONITA-POLIFOSFATO PARA
OBTENÇÃO DE COACERVADOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

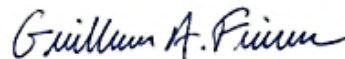
Área de concentração: Nanociências e Nanomateriais.

Aprovada em: 29/08/2022.

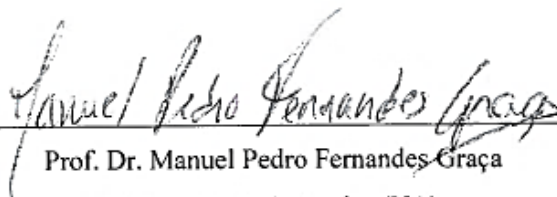
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Guilherme Augusto Ferreira
Universidade Federal da Bahia (UFBA)



Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça
Universidade de Aveiro (UA)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por permitir que tudo isso acontecesse, me abençoando e protegendo em todo momento da minha vida com seu infinito amor. Agradeço por me sustentar nos momentos mais difíceis com sua infinita graça.

Aos meus pais Josefa da Silva e Evaldo Cesar, que desde sempre me apoiaram e se esforçaram para realização dos meus sonhos.

Ao meu noivo Francisco Welio, por me acompanhar durante toda a trajetória de idas ao laboratório, sempre me apoiando em todos os momentos.

Ao professor Dr. Rodrigo José de Oliveira, pelo empenho dedicado à orientação da minha pesquisa.

A banca examinadora composta pelo Prof. Dr. Guilherme Augusto Ferreira e o Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça que se prontificaram em avaliar este trabalho, trazendo suas contribuições para melhoria da dissertação.

A Prof^a. Dra. Rosângela de Carvalho Balaban do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte por permitir acesso e realização das medidas reológicas no Laboratório de Pesquisa em Petróleo – LAPET, e, em especial, a Bruna Luiza, pela disponibilidade e toda atenção.

A doutoranda Andreza Alves da Universidade Federal de Pernambuco, pela disponibilidade para fazer as análises das amostras e por toda atenção. Meu muito obrigada.

Ao prof. Dr. Ricardo Schneider da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo fornecimento de insumos essenciais para minha pesquisa.

Aos meus colegas da turma Elizandro, Maria Eloíza, Gutierrez, Vitor, Rénnaly por todas as contribuições ao longo do mestrado.

Aos meus colegas do laboratório Welida, Gaspar e João por todas as contribuições e companheirismo.

A FAPESQ e a CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

O desenvolvimento de biomateriais com propriedades biológicas e estruturais para aplicabilidades na Engenharia de Tecidos e Medicina Regenerativa (TERM) tem como desafio a presença de componentes biocompatíveis na sua matriz, apresentar característica de *shear-thinning* e ser capaz de manter sua integridade estrutural quando inseridos em um microambiente fisiológico. A presente pesquisa tem como objetivo explorar a síntese de novos materiais envolvendo o sistema Laponita-polifosfato (LRD-polyP), com o intuito de desenvolver coacervados que possam ser utilizados em aplicações futuras na medicina regenerativa. Foram exploradas a adição de cátion divalente e metanol aos clusters de LRD-polyP, a fim de promover a coacervação do sistema. Usando espectroscopia de relaxação dielétrica, foram avaliadas as propriedades elétricas diretamente relacionadas à estrutura molecular de todos os materiais em estudo. No que se refere aos sistemas Laponita-polifosfato-cálcio (LRD-polyP-Ca²⁺), as amostras foram caracterizadas usando outras análises como a Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e reologia. Os resultados obtidos mostraram através de observações visuais que as soluções de polyP na presença de Ca²⁺ formam um precipitado denso e viscoso, denominado coacervados. Já os clusters LRD-polyP na presença de íons de cálcio sofrem a separação de fases líquido-líquido, com precipitação de flocos brancos. A razão de concentração [P]/[Ca²⁺] foi um fator determinante na formação de géis fracos e coacervados. Quanto à presença do metanol, foi observada a formação de um gel fraco de aparência turva. Através da análise termogravimétrica foi possível observar que as amostras apresentam uma ótima estabilidade térmica, sendo resistente a altas temperaturas. As análises reológicas revelaram que os materiais apresentaram propriedades de *shear-thinning* e que o aumento na concentração de Ca²⁺ e Laponita, trouxe melhorias para propriedades mecânicas desses materiais. Através da análise de espectroscopia de relaxação dielétrica foi possível verificar melhorias nos caminhos de condução e na condutividade dos materiais. Para as amostras LRD-polyP-Ca²⁺, a condutividade exibiu um aumento à medida que as concentrações de Ca²⁺ aumentaram e manteve-se praticamente inalterável com o aumento na concentração de Laponita e polifosfato. A relaxação dielétrica da permissividade para as amostras em que houve aumento de Ca²⁺ mudou para frequências mais altas, indicando uma maior dinâmica de prótons do portador de carga. Em relação ao sistema LRD-polyP na presença de metanol, houve uma diminuição da constante dielétrica da solução à medida que se aumentou a concentração de metanol, implicando na diminuição da condutividade iônica e revelando o efeito de desidratação do sistema. Os biomateriais para regeneração de tecidos devem ter boas propriedades de condução iônica, apresentar componentes biocompatíveis, resistência mecânica e estrutural, sendo capazes de manter sua integridade estrutural após ser injetado num meio fisiológico. Os sistemas baseados nas interações LRD-polyP na presença do cálcio apresentaram características intrínsecas de biomateriais injetáveis, tornando-os promissores para aplicações na engenharia de tecidos.

Palavras-Chave: Biomateriais. Coacervados. Polifosfato. Laponita.

ABSTRACT

The development of biomaterials with biological and structural properties for applicability in Tissue Engineering and Regenerative Medicine (TERM) is challenged by the presence of biocompatible components in their matrix, presence of shear-thinning characteristics and being able to maintain their structural integrity when inserted in a physiological microenvironment. The present research aims to explore the synthesis of new materials involving the LRD-polyP (Laponite-polyphosphate) system, in order to develop coacervates that can be used in future applications in regenerative medicine. The addition of divalent cations and methanol to the LRD-polyP clusters were explored in order to promote the coacervation of the system. Using dielectric relaxation spectroscopy, electrical properties directly related to the molecular structure of all materials under study were evaluated. Regarding the LRD-polyP-Ca²⁺ systems, the samples were characterized using other analyzes such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and rheology. The results obtained through visual observations showed that that polyP solutions in the presence of Ca²⁺ form a dense and viscous precipitate, called coacervates. The LRD-polyP clusters in the presence of calcium ions underwent liquid-liquid phase separation, with precipitation of white flocculates. The concentration ratio $[P]/[Ca^{2+}]$ was a determining factor in the formation of weak and coacervated gels. As for the presence of methanol, the formation of a weak gel with a cloudy appearance was observed. Through thermogravimetric analysis, it was possible to observe that the samples present an excellent thermal stability, being resistant to high temperatures. The rheological analysis revealed that the materials showed shear-thinning properties and that the increase in the concentration of Ca²⁺ and Laponite brought improvements to the mechanical properties of these materials. Through the analysis of dielectric relaxation spectroscopy, it was possible to verify improvements in the conduction paths and in the conductivity of the materials. For LRD-polyP-Ca²⁺ samples, the conductivity exhibited an increase as Ca²⁺ concentrations increased and remained practically unchanged with increasing Laponite and polyphosphate concentrations. The dielectric relaxation of the permittivity for the samples in which there was an increase in Ca²⁺ changed to higher frequencies, indicating a greater dynamic of the charge carrier protons. Regarding the LRD-polyP system in the presence of methanol, there was a decrease in the dielectric constant of the solution as the methanol concentration increased, implying a decrease in ionic conductivity and revealing the dehydration effect of the system. Biomaterials for tissue regeneration must have good ionic conduction properties, present biocompatible components, mechanical and structural strength, and be able to maintain their structural integrity after being injected into a physiological medium. Systems based on LRD-polyP interactions in the presence of calcium showed intrinsic characteristics of injectable biomaterials, making them promising for applications in tissue engineering.

Keywords: Biomaterials. Coacervates. Polyphosphate. Laponite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1– Esquema de separação de fases do coacervado.....	21
Figura 3– Estrutura química dos fosfatos condensados.....	25
Figura 4– Representação esquemática da geometria de um nanodisco de Laponita.....	28
Figura 5 – Processo de esfoliação da Laponita.....	29
Figura 6 – Distribuição de carga em partículas de Laponita.	30
Figura 7 – Distinção entre viscoelasticidade e tixotropia na redução do cisalhamento estável. (a) Ilustração da diminuição da taxa de cisalhamento; Resposta (b) viscoelástica; (c) tixotrópico inelástico (conhecido como “tixotrópico ideal”); e (d) combinação das respostas viscoelásticas e tixotrópicas.	33
Figura 8 – Gráfico característico da parte real da condutividade alternada em função da frequência.	39
Figura 9 – Modelo de Debye para (a) componente real e (b) imaginária da permissividade em função da frequência e (c) diagrama de Argand.....	43
Figura 10 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole.	44
Figura 11– Plano complexo de ϵ^* de acordo com o modelo de Cole-Davidson.....	44
Figura 12 - Semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Havriliak-Negami.....	45
Figura 13 –Esquema ilustrativo do processo de preparação dos coacervados do sistema polyP- Ca^{2+}	47
Figura 14– Esquema ilustrativo do processo de coacervação do sistema LRD-polyP na presença de íons de Ca^{2+}	49
Figura 15 – Esquema ilustrativo do processo de coacervação do sistema LRD-polyP na presença do solvente metanol.	51
Figura 16 – Equipamentos usados nas análises de espectroscopia de impedância: (a) potenciostato VersaSTAT 3 e (b) Eletrodo dropsen, (c)Esquema de conexão de dois eletrodos.	52
Figura 17 – Comportamento do pH da solução de polifosfato em função do volume de NaOH.	55
Figura 18 – Esquema representando a interação das cadeias de polyP na presença de Ca^{2+} (a). Imagem evidenciando o resultado observado experimentalmente após adição dos íons de Ca^{2+} à solução de polyP (b) e (c).	56

Figura 19 – Íons metálicos (M^{2+}) coordenados no interior e exterior das gaiolas formadas pelas cadeias de polifosfato.	58
Figura 20 – Imagem evidenciando o resultado observado experimentalmente para o sistema LRD-polyP- Ca^{2+} para LRD 2%, $C_{polyP}= 0,05$ mol/L e $C_{Ca^{2+}} = 0,05$ e $0,1$ mol/L (a) no instante em que foi adicionado o Ca^{2+} e (b) após 48 horas da preparação.	58
Figura 21 – Esquema representando a interação entre os clusters de LRD-polyP na presença de Ca^{2+}	59
Figura 22 – Sistema LRD-polyP- Ca^{2+} (1:1), para $C_{Ca^{2+}} = 0,01$ e $0,1$ M, da esquerda para direita respectivamente.	60
Figura 23 – Sistema LRD-polyP- Ca^{2+} para LRD 2%, $C_{polyP}= 0,01, 0,05$ e $0,1$ M da esquerda para direita, sob diferentes concentrações de $CaCl_2$ (a) $C_{Ca^{2+}} = 0,01$ M; (b) $C_{Ca^{2+}} = 0,025$ M; (c) $C_{Ca^{2+}} = 0,05$ M; (d) $C_{Ca^{2+}} = 0,1$ M.....	61
Figura 24 – Diagrama de fases para os sistemas LRD-polyP- Ca^{2+} , com Laponita 2%, e suas respectivas razões molares P/ Ca^{2+}	61
Figura 25 – Experimento de diluição em LRD-polyP (primeira linha) e LRD-polyP- Ca^{2+} (segunda linha). (a) e (d) estado aprisionado, $36 \leq t_w \leq 48h$; (b) e (e) adição de água com o mesmo volume que a amostra; (c) e (f) Amostra fluidizada após 72h de adição da água.	63
Figura 26 – Sistemas LRD-polyP- CH_3OH em diferentes concentrações de metanol: 4,25; 11,8; 18,2; 23,7 e 30,8%.....	64
Figura 27 - Esquema representando a interação entre os clusters de LRD-polyP na presença de metanol.	65
Figura 28 – Curva TG e curva DTA de (a) Laponita, (b) polifosfato.	66
Figura 29 – Curva TG e curva DTA para sistema LRD-polyP- Ca^{2+} para Laponita 2%, $C_{polyP}= 0,1; 0,2$ e $0,3$ mol.L ⁻¹ , (a) Géis $C_{Ca^{2+}} = 0,01$ mol.L ⁻¹ ; (b) Coacervado $C_{Ca^{2+}} = 0,1$ mol.L ⁻¹	67
Figura 30 - Espectro FTIR para a Laponita pura.....	69
Figura 31 - Espectro FTIR para o polifosfato de sódio.	69
Figura 32 – Espectros FTIR para os sistemas LRD- Ca^{2+} e LRD-polyP- Ca^{2+} para Laponita 2%, $C_{polyP}= 0,1; 0,2$ e $0,3$ mol.L ⁻¹ , (a) Géis $C_{Ca^{2+}} = 0,01$ mol.L ⁻¹ ; (b) Coacervado $C_{Ca^{2+}} = 0,1$ mol.L ⁻¹	70
Figura 33 – Efeito da concentração de cálcio, Laponita e polifosfato nas propriedades reológicas dos sistemas Lap-polyP- Ca^{2+} . Módulos viscoelásticos versus estresse oscilatório para os sistemas variando (a) cálcio, (b) Laponita e (c) polifosfato. Módulos viscoelásticos versus frequência oscilatória para os sistemas variando (d) cálcio, (e) Laponita e (f) polifosfato.....	73

Figura 34 –Viscosidade versus taxa de cisalhamento para os sistemas variando (a) cálcio, (b) Laponita e (c) polifosfato. Avaliação da histerese para recuperação da viscosidade dos sistemas variando (d) cálcio, (e) Laponita e (f) polifosfato (pontos fechados representam a diminuição da viscosidade e pontos abertos representam a recuperação da viscosidade inicial).	75
Figura 35 – Recuperação do sistema LRD-polyP-Ca ²⁺ após injeção. Gel (LRD 2%, C _{polyP} = 0,1 mol.L ⁻¹ e Ca ²⁺ = 0,01 mol.L ⁻¹) para o tempo (a) t = 0 s e (b) t = 60 s. Coacervado (LRD 2%, C _{polyP} = 0,1 mol.L ⁻¹ e Ca ²⁺ = 0,1 mol.L ⁻¹) para o tempo (c) t = 0 s e (d) t = 60 s.....	76
Figura 36 – Módulos viscoelásticos versus frequência oscilatória para os sistemas com LRD 2%, polyP 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L ⁻¹ , em diferentes forças iônicas, (a) gel C _{Ca²⁺} = 0,01 mol.L ⁻¹ e (b) coacervado C _{Ca²⁺} = 0,1 mol.L ⁻¹	77
Figura 37 – Parte real da permissividade do sistema polyP-Ca ²⁺ variando as concentrações de (a) polifosfato 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L ⁻¹ e C _{Ca²⁺} = 0,3 mol.L ⁻¹ e (b) CaCl ₂ 0,1; 0,3 e 0,5 mol.L ⁻¹ e C _{polyP} = 0,2 mol.L ⁻¹	79
Figura 38 – Parte imaginária da permissividade do sistema polyP-Ca ²⁺ com ajuste de Havriliak-Negami (HN). Variando as concentrações de (a) polifosfato 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L ⁻¹ e C _{Ca²⁺} = 0,3 mol.L ⁻¹ e (b) CaCl ₂ 0,1; 0,3 e 0,5 mol.L ⁻¹ e C _{polyP} = 0,2 mol.L ⁻¹	80
Figura 39 - Relação da perda dielétrica com o inverso da frequência para os coacervados polyP-Ca ²⁺ variando as concentrações de (a) polifosfato 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L ⁻¹ e C _{Ca²⁺} = 0,3 mol.L ⁻¹ e (b) CaCl ₂ 0,1; 0,3 e 0,5 mol.L ⁻¹ e C _{polyP} = 0,2 mol.L ⁻¹	83
Figura 40 – Componente real da condutividade do sistema polyP-Ca ²⁺ variando as concentrações de (a) polifosfato 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L ⁻¹ e C _{Ca²⁺} = 0,3 mol.L ⁻¹ e (b) CaCl ₂ 0,1; 0,3 e 0,5 mol.L ⁻¹ e C _{polyP} = 0,2 mol.L ⁻¹	85
Figura 41 – Componente imaginária da condutividade do sistema polyP-Ca ²⁺ variando as concentrações de (a) polifosfato 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L ⁻¹ e C _{Ca²⁺} = 0,3 mol.L ⁻¹ e (b) CaCl ₂ 0,1; 0,3 e 0,5 mol.L ⁻¹ e C _{polyP} = 0,2 mol.L ⁻¹	86
Figura 42 – Gráfico master da parte imaginária da condutividade para os coacervados polyP-Ca ²⁺ variando as concentrações de (a) polifosfato 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L ⁻¹ e C _{Ca²⁺} = 0,3 mol.L ⁻¹ e (b) CaCl ₂ 0,1; 0,3 e 0,5 mol.L ⁻¹ e C _{polyP} = 0,2 mol.L ⁻¹	88
Figura 43 – Gráfico Nyquist da impedância complexa para coacervados variando as concentrações de CaCl ₂ 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L ⁻¹ e C _{polyP} = 0,2 mol.L ⁻¹	89
Figura 44 – Circuito equivalente (R(RCPE)(RCPE))	89
Figura 45 – Gráficos Nyquist da impedância complexa e seu ajuste de circuito equivalente para amostra polyP-Ca ²⁺	90

Figura 46 – Perda dielétrica em diferentes concentrações (a) LRD 2%, $C_{\text{polyP}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $C_{\text{Ca}^{2+}} = (1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$; (b) Laponita (1, 2 e 3%), C_{polyP} e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) LRD 2%, polifosfato ($1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	93
Figura 47 – Parte imaginária da permissividade em diferentes concentrações de (a) LRD 2%, $C_{\text{polyP}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $C_{\text{Ca}^{2+}} = (1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$; (b) Laponita (1, 2 e 3%), C_{polyP} e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) LRD 2%, polifosfato ($1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	94
Figura 48 - Relação da perda dielétrica com o inverso da frequência para os coacervados LRD-polyP- Ca^{2+} em diferentes concentrações de (a) LRD 2%, $C_{\text{polyP}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $C_{\text{Ca}^{2+}} = (1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$; (b) Laponita (1, 2 e 3%), C_{polyP} e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) LRD 2%, polifosfato ($1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	98
Figura 49 – Condutividade ac para amostras de coacervado variando as concentrações de (a) LRD 2%, $C_{\text{polyP}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $C_{\text{Ca}^{2+}} = (1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$; (b) Laponita (1, 2 e 3%), C_{polyP} e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) LRD 2%, polifosfato ($1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	99
Figura 50 – Parte imaginária da condutividade para amostras de coacervado variando as concentrações de (a) LRD 2%, $C_{\text{polyP}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $C_{\text{Ca}^{2+}} = (1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$; (b) Laponita (1, 2 e 3%), C_{polyP} e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) LRD 2%, polifosfato ($1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	102
Figura 51 – Gráfico master da parte imaginária da condutividade para os coacervados LRD-polyP- Ca^{2+} variando as concentrações de (a) LRD 2%, $C_{\text{polyP}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $C_{\text{Ca}^{2+}} = (1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$; (b) Laponita (1, 2 e 3%), C_{polyP} e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) LRD 2%, polifosfato ($1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	104
Figura 52 – Gráfico Nyquist da impedância complexa para coacervados variando as concentrações de (a) LRD 2%, $C_{\text{polyP}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $C_{\text{Ca}^{2+}} = (1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$	105
Figura 53 – Circuito equivalente (R(RCPE)(CPE(RW))).....	105
Figura 54 – Gráficos Nyquist da impedância complexa e seu ajuste de circuito equivalente para amostra LRD-polyP- Ca^{2+}	106
Figura 55 – Parte real da permissividade dos sistemas LRD- Ca^{2+} e LRD-polyP- Ca^{2+} : Laponita 1%, $C_{\text{polyP}} = 0; 0,01; 0,1 \text{ e } 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, (a) Géis $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) Coacervados $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Laponita 2%, $C_{\text{polyP}} = 0,1; 0,2 \text{ e } 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) Géis $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; d) Coacervado $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	109

Figura 56 – Parte imaginária da permissividade dos sistemas LRD-Ca ²⁺ e LRD-polyP-Ca ²⁺ : Laponita 1%, C _{polyP} = 0; 0,01; 0,1 e 0,15 mol.L ⁻¹ , (a) Géis C _{Ca²⁺} = 0,005 mol.L ⁻¹ ; (b) Coacervados C _{Ca²⁺} = 0,05 mol.L ⁻¹ . Laponita 2%, C _{polyP} = 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L ⁻¹ , (c) Géis C _{Ca²⁺} = 0,01 mol.L ⁻¹ ; d) Coacervado C _{Ca²⁺} = 0,1 mol.L ⁻¹	110
Figura 57 - Relação da perda dielétrica com o inverso da frequência para os géis e coacervados LRD-Ca ²⁺ e LRD-polyP-Ca ²⁺ : Laponita 1%, C _{polyP} = 0; 0,01; 0,1 e 0,15 mol.L ⁻¹ , (a) Géis C _{Ca²⁺} = 0,005 mol.L ⁻¹ ; (b) Coacervados C _{Ca²⁺} = 0,05 mol.L ⁻¹ . Laponita 2%, C _{polyP} = 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L ⁻¹ , (c) Géis C _{Ca²⁺} = 0,01 mol.L ⁻¹ ; d) Coacervado C _{Ca²⁺} = 0,1 mol.L ⁻¹	112
Figura 58 – Parte real da condutividade dos sistemas LRD-Ca ²⁺ e LRD-polyP-Ca ²⁺ : Laponita 1%, C _{polyP} = 0; 0,01; 0,1 e 0,15 mol.L ⁻¹ , (a) Géis C _{Ca²⁺} = 0,005 mol.L ⁻¹ ; (b) Coacervados C _{Ca²⁺} = 0,05 mol.L ⁻¹ . Laponita 2%, C _{polyP} = 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L ⁻¹ , (c) Géis C _{Ca²⁺} = 0,01 mol.L ⁻¹ ; d) Coacervado C _{Ca²⁺} = 0,1 mol.L ⁻¹	114
Figura 59 – Parte imaginária da condutividade dos sistemas LRD-Ca ²⁺ e LRD-polyP-Ca ²⁺ : Laponita 1%, C _{polyP} = 0; 0,01; 0,1 e 0,15 mol.L ⁻¹ , (a) Géis C _{Ca²⁺} = 0,005 mol.L ⁻¹ ; (b) Coacervados C _{Ca²⁺} = 0,05 mol.L ⁻¹ . Laponita 2%, C _{polyP} = 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L ⁻¹ , (c) Géis C _{Ca²⁺} = 0,01 mol.L ⁻¹ ; d) Coacervado C _{Ca²⁺} = 0,1 mol.L ⁻¹	115
Figura 60 – Gráfico master da parte imaginária da condutividade dos sistemas LRD-Ca ²⁺ e LRD-polyP-Ca ²⁺ : Laponita 1%, C _{polyP} = 0; 0,01; 0,1 e 0,15 mol.L ⁻¹ , (a) Géis C _{Ca²⁺} = 0,005 mol.L ⁻¹ ; (b) Coacervados C _{Ca²⁺} = 0,05 mol.L ⁻¹ . Laponita 2%, C _{polyP} = 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L ⁻¹ , (c) Géis C _{Ca²⁺} = 0,01 mol.L ⁻¹ ; d) Coacervado C _{Ca²⁺} = 0,1 mol.L ⁻¹	117
Figura 61 – Gráfico Nyquist da impedância complexa dos géis e coacervados de LRD-Ca ²⁺ e LRD-polyP-Ca ²⁺ para Laponita 1%, C _{polyP} = 0; 0,01; 0,1 e 0,15 mol.L ⁻¹ , (a) Géis C _{Ca²⁺} = 0,005 mol.L ⁻¹ ; (b) Coacervados C _{Ca²⁺} = 0,05 mol.L ⁻¹	118
Figura 62 – Gráficos Nyquist da impedância complexa e seu ajuste de circuito equivalente para amostra LRD-polyP-Ca ²⁺ com estequiometria de carga 1:1.	118
Figura 63 – Parte real da permissividade do sistema LRD-polyP-Met, Laponita 1,5%, C _{polyP} = 2.10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ e metanol (1) 4,25%; (2) 11,8%; (3) 18,2% (4)23,7% e (5) 30,8%.	121
Figura 64 – Parte imaginária da permissividade do sistema LRD-polyP-Met, Laponita 1,5%, C _{polyP} = 2.10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ e metanol (1) 4,25%; (2) 11,8%; (3) 18,2% (4)23,7% e (5) 30,8%. ..	122
Figura 65 – Componente real da condutividade do sistema LRD-polyP-Met, Laponita 1,5%, C _{polyP} = 2.10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ e metanol (1) 4,25%; (2) 11,8%; (3) 18,2% (4)23,7% e (5) 30,8%. ..	123
Figura 66 – Componente imaginária da condutividade do sistema LRD-polyP-Met, Laponita 1,5%, C _{polyP} = 2.10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ e metanol (1) 4,25%; (2) 11,8%; (3) 18,2% (4)23,7% e (5) 30,8%.	124

Figura 67 – Gráfico master da parte imaginária da condutividade para os coacervados LRD-polyP-Met, Laponita 1,5%, $C_{\text{polyP}} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ e metanol (1) 4,25%; (2) 11,8%; (3) 18,2% (4)23,7% e (5) 30,8%. 126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Reagentes utilizados na preparação dos géis e coacervados.	46
Tabela 2 – Concentrações utilizadas para preparação dos coacervados polyP–Ca ²⁺	46
Tabela 3 – Concentrações utilizadas na preparação dos 27 sistemas coacervados LRD–polyP–Ca ²⁺	47
Tabela 4 - Sistemas LRD-polyP-Ca ²⁺ selecionados para análises.	48
Tabela 5 – Composições definidas para preparação dos sistemas LRD-Ca ²⁺ e LRD–polyP–Ca ²⁺ numa razão de cargas LRD/polyP (1:0,5), (1:1) e (1:1,5). Para força iônica, a razão de cargas LRD/Ca ²⁺ foi 1:1(gel) e 1:10 (coacervados).	50
Tabela 6 – Concentrações estabelecidas para preparação dos coacervados LRD–polyP–Met	50
Tabela 7 – Números de onda característicos do FTIR de acordo com Becher <i>et al.</i> , (2020) para Laponita pura e para o sistema LRD-polyP-Ca ²⁺ e suas respectivas vibrações.	71
Tabela 8 – Parâmetros obtidos através do ajuste da equação de Havriliak-Negami e Jonscher para os sistemas polyP-Ca ²⁺	82
Tabela 9 – Dados da condutividade dc obtidos do gráfico da perda dielétrica com o inverso da frequência.	84
Tabela 10 – Frequência de pico na condutividade imaginária para os coacervados de polyP-Ca ²⁺	87
Tabela 11 – Parâmetros utilizados nos ajustes de circuito equivalente para os coacervados de polyP-Ca ²⁺	91
Tabela 12 – Valores de condutividade dc para os coacervados através do formalismo de impedância complexa.	92
Tabela 13 – Parâmetros obtidos através do ajuste da equação de Havriliak-Negami e Jonscher para o sistema LRD-polyP-Ca ²⁺ variando as concentrações de cálcio $C_{Ca^{2+}} = (1.10^{-2}, 5.10^{-2} e 1.10^{-1} mol.L^{-1})$, Laponita (1, 2 e 3%) e polyP ($1.10^{-2}, 5.10^{-2} e 1.10^{-1} mol.L^{-1}$).....	96
Tabela 14 – Dados da condutividade dc obtidos do gráfico da perda dielétrica com o inverso da frequência.	99
Tabela 15 – Frequência de pico na condutividade imaginária para os coacervados de LRD-polyP-Ca ²⁺	103
Tabela 16 – Parâmetros utilizados nos ajustes de circuito equivalente para os coacervados LRD-polyP-Ca ²⁺ variando as concentrações de Cálcio, Laponita e polyP.	107
Tabela 17 – Valores de condutividade dc através do formalismo de impedância complexa para os coacervados LRD-polyP-Ca ²⁺	108

Tabela 18 – Parâmetros obtidos através do ajuste da equação de Havriliak-Negami e Jonscher para os géis e coacervados LRD-Ca ²⁺ e LRD-polyP-Ca ²⁺	111
Tabela 19 – Dados da condutividade dc obtidos do gráfico da perda dielétrica com o inverso da frequência.	113
Tabela 20 – Frequência de pico na condutividade imaginária para os géis e coacervados de LRD-Ca ²⁺ e LRD-polyP-Ca ²⁺	116
Tabela 21 – Parâmetros utilizados nos ajustes de circuito equivalente para os géis e coacervados LRD-Ca ²⁺ e LRD-polyP-Ca ²⁺	119
Tabela 22– Valores de condutividade dc através do formalismo de impedância complexa para os géis e coacervados com Laponita 1 e 2% em diferentes estequiometrias de carga.	120
Tabela 23 - Parâmetros obtidos através do ajuste da equação de Havriliak-Negami e Jonscher para sistemas LRD-polyP-Met.	123
Tabela 24 – Frequência de pico na condutividade imaginária para os coacervados de LRD-polyP-Met.....	125
Tabela 25 – Dados da condutividade dc para os coacervados de LRD-polyP-Met.	125

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>ac</i> –	Condutividade em regime alternada
ATP –	Adenosina trifosfato
CE –	Circuito equivalente
CPE –	Elemento de fase constante
<i>dc</i> –	Condutividade contínua
DTA –	Análise térmica diferencial
EIC –	Espectroscopia de impedância dielétrica
FTIR –	Espectroscopia no infravermelho visível com transformada de Fourier
HF –	Alta frequência
HN –	Havriliak-Negami
LF –	Baixa frequência
LRD –	Laponita
LRD-polyP-Ca²⁺ –	Sistemas géis ou coacervados formados por Laponita, polifosfato e cálcio.
LVR –	Região viscoelástica linear
polyP –	Polifosfato
RFEB –	Barreiras de Energia Livres Aleatórias
TERM –	Engenharia de tecidos e medicina regenerativa
TG –	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos específicos	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1	Coacervados	21
3.2	Parâmetros que influenciam na formação de coacervados	23
3.2.1	<i>Força iônica</i>	23
3.2.2	<i>pH</i>	23
3.2.3	<i>Razão biopolímero e densidade de carga</i>	23
3.2.4	<i>Temperatura</i>	24
3.3	Polifosfato	24
3.3.1	<i>Biomaterial: Polifosfato</i>	26
3.4	Laponita	27
3.4.1	<i>Biomateriais: Laponita</i>	30
3.5	Propriedades de tixotropia e <i>shear-thinning</i> para biomateriais	32
3.6	Condutividade iônica e engenharia de tecidos	34
3.7	Espectroscopia de Impedância Dielétrica	35
3.7.1	<i>Formalismo de impedância</i>	36
3.7.2	<i>Estudo da condutividade elétrica</i>	38
3.7.3	<i>A equação de Havriliak-Negami para a descrição da relaxação dielétrica</i>	42
4	METODOLOGIA	46
4.1	Material	46
4.2	Obtenção dos coacervados	46
4.2.1	<i>Sistema polyP-Ca²⁺</i>	46
4.2.2	<i>Sistema LRD-polyP-Ca²⁺</i>	47
4.2.3	<i>Sistema LRD-polyP-Ca²⁺ sob influência da razão de cargas biopolímero/nanopartícula</i>	49
4.2.4	<i>Sistema LRD-polyP-Metanol</i>	50

4.3	Determinação do tamanho médio da cadeia polimérica de polyP.....	51
4.4	Análises	51
4.4.1	<i>Análise por espectroscopia de relaxação dielétrica</i>	51
4.4.2	<i>Medidas reológicas</i>	53
4.4.3	<i>Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</i> ..	53
4.4.4	<i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i> ..	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Tamanho da cadeia polimérica.....	55
5.2	Observações visuais dos sistemas coacervados	56
5.2.1	<i>Sistema de coacervado polyP-Ca²⁺</i>	56
5.2.2	<i>Sistema de coacervado LRD-polyP-Ca²⁺</i>	58
5.2.2.1	<i>Efeito da razão de cargas LRD/polyP na formação de géis e coacervados</i> ..	60
5.2.2.2	<i>Efeito da concentração de cálcio e polyP na formação de géis e coacervados</i>	60
5.2.3	<i>Sistema LRD-polyP- Metanol</i>	64
5.3	Análise Termogravimétrica (Tg/Dta).....	65
5.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ...	68
5.5	Reologia	72
5.5.1	<i>Efeito do cálcio, Laponita e polifosfato no comportamento reológico</i>	72
5.5.2	<i>Efeito da razão de cargas Laponita/Polifosfato no comportamento reológico</i>	76
5.6	Análise de Espectroscopia de Impedância e Relaxação Dielétrica.....	79
5.6.1	<i>Sistema polyP-Ca²⁺</i>	79
5.6.1.1	<i>Permissividade dielétrica e Condutividade ac do sistema polyP-Ca²⁺</i>	79
5.6.1.2	<i>Impedância Complexa do sistema polyP-Ca²⁺</i>	88
5.6.2	<i>Sistema LRD-polyP-Ca²⁺</i>	92
5.6.2.1	<i>Permissividade dielétrica e Condutividade ac do sistema LRD-polyP-Ca²⁺</i>	92
5.6.2.2	<i>Impedância Complexa do sistema LRD-polyP-Ca²⁺</i>	105
5.6.2.3	<i>Efeito da razão de cargas Laponita/Polifosfato no comportamento dieletrico dos coacervados</i>	108
5.6.2.4	<i>Efeito da razão de cargas Laponita/Polifosfato na impedância complexa</i> ..	117
5.6.3	<i>Sistema LRD-polyP-Met</i>	121

5.6.3.1	<i>Permissividade dielétrica e Condutividade ac do sistema LRD-polyP-CH₃OH</i>	121
6	CONCLUSÃO	127
	REFERÊNCIAS	129

1 INTRODUÇÃO

A regeneração de ossos e cartilagens é um processo limitado, isto é, apesar do osso ter capacidade de se regenerar, o comprometimento deste órgão pode gerar defeitos críticos, tornando inviável o processo de auto regeneração, sendo necessário o uso de algum substrato que sirva de suporte para orientar as células regeneradoras ósseas (GIANNOUDIS; DINOPOULOS; TSIRIDIS, 2005).

Devido às limitações no auto-reparo dos tecidos ósseos e cartilagosos, há uma urgência quanto ao desenvolvimento de biomateriais capazes de contribuir para a regeneração destes tecidos. Nanomateriais bioativos e nanocompósitos poliméricos são atualmente o foco de desenvolvimento de biomateriais avançados projetados para aplicações biotecnológicas emergentes, como nanomedicina, imagens biomédicas, entrega controlada de medicamentos e medicina regenerativa (SHEIKHI *et al.*, 2018). O ramo da Engenharia de Tecidos e Medicina Regenerativa (TERM) já vem desenvolvendo tecnologias promissoras. Dentre elas, destacam-se os coacervados, cujo objetivo é promover a entrega celular e sua funcionalidade no local específico (MULLER *et al.*, 2018).

Um dos principais desafios na Engenharia de Tecidos é a síntese de biomateriais inteligentes que atendam aos critérios para atuar como suporte ao tecido comprometido, sendo capazes de manter sua integridade estrutural após injetado em um ambiente fisiológico e que possuam, em sua composição, componentes biocompatíveis e biologicamente ativos (THAKUR *et al.*, 2016; MULLER *et al.*, 2018).

Uma variedade de nanomateriais poliméricos e inorgânicos vem sendo estudado com a finalidade de aplicações na Medicina Regenerativa. A exemplo, o polifosfato, um biopolímero inorgânico, que tem se mostrado potencialmente capaz de se tornar um biomaterial inteligente, devido sua capacidade de promover funções diferentes e específicas na presença de diferentes contra-íons (MULLER *et al.*, 2018). Seu uso associado aos nanossilicatos tem grande potencial de aplicação na regeneração de tecidos em função das propriedades individuais desses componentes já serem bem reportadas na literatura como promissores na síntese de biomateriais.

Os nanossilicatos sintéticos, como a Laponita ($\text{Na}^{+0,7} [(\text{Mg}_{5,5} \text{Li}_{0,3} \text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0,7}$), são semelhantes em composição química aos vidros bioativos (SiO_2 , Na_2O , CaO , MgO , P_2O_5) e, portanto, podem mimetizar algumas de suas propriedades biológicas (HOPPE *et al.*, 2011).

Estes nanossilicatos possuem uma estrutura 2D ultra fina. Por esta razão, apresentam uma resistência mecânica excepcional, alta anisotropia e grande área superficial, possibilitando

interações com uma variedade de polímeros (THAKUR *et al.*, 2016). Sua degradação num ambiente fisiológico resulta na liberação de produtos não-tóxicos (Na, Mg, Si(OH), Li) fazendo com que os nanossilicatos sejam biocompatíveis para aplicações biomédicas (LOKHANDE *et al.*, 2018).

O controle das interações entre o polímero e as nanopartículas - como os nanossilicatos - é imprescindível para obtenção de biomateriais com propriedades físicas, químicas e biológicas únicas. Foi observado através de estudos que as cadeias poliméricas de polifosfato são capazes de interagir com nanossilicatos por meio de interações eletrostáticas, se ligando às bordas da argila. Os polifosfatos de cadeia longa podem atuar como ponte entre partículas de argila, resultando na formação de clusters carregados negativamente, gerando um estado aprisionado semelhante a um gel, mas estabilizado por interações repulsivas, denominado vidro de Wigner ou vidro repulsivo (MOTTA *et al.*, 2020).

A compreensão e o conhecimento das estruturas em nanoescala se fazem necessários para adequar as propriedades do material em macroescala para as aplicações biomédicas desejadas. Mediante o exposto, o presente trabalho visa explorar a síntese de novos materiais envolvendo o sistema Laponita-polyP na presença de cátions divalentes e solvente orgânico, para obtenção de coacervados com características de *shear-thinning*, capazes de manter sua integridade estrutural num ambiente fisiológico e exercer atividades biológicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar as interações entre o sistema Laponita-polyP na presença de íons metálicos e solvente orgânico para formação de coacervados.

2.2 Objetivos específicos

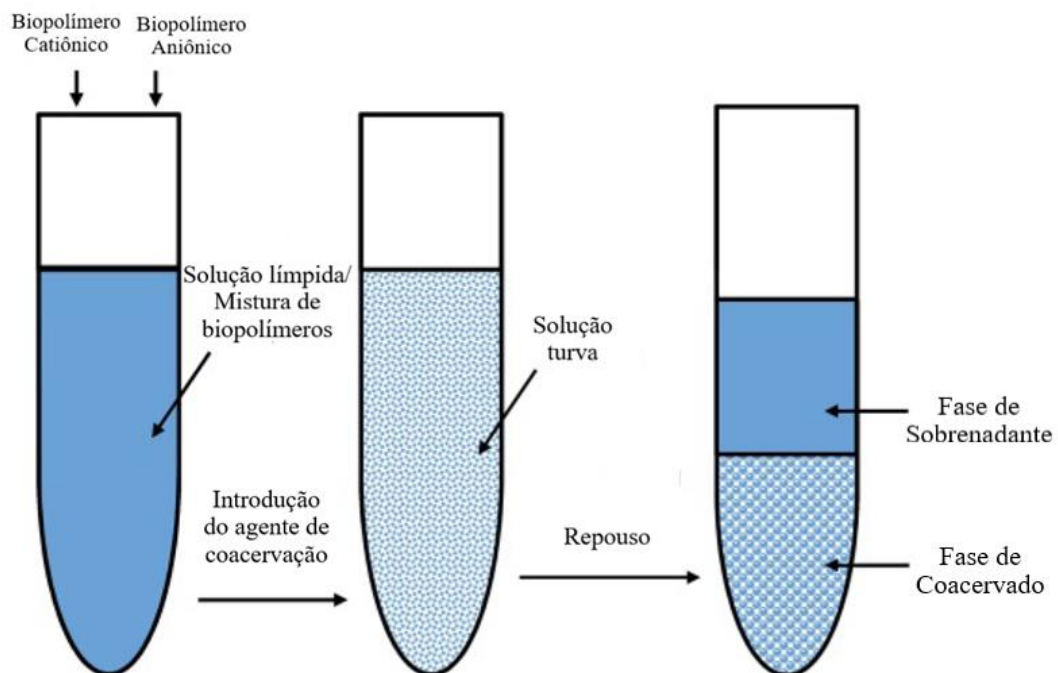
- Identificar fases de coacervados em sistemas Laponita-polyP na presença de cátions ou solvente orgânico;
- Avaliar efeito da composição dos materiais no diagrama de fases;
- Avaliar as propriedades elétricas dos materiais através da espectroscopia de relaxação dielétrica e relacionar com estrutura molecular;
- Estudar as propriedades reológicas dos coacervados;
- Avaliar as características *shear-thinning* dos materiais;
- Analisar as características estruturais dos coacervados;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Coacervados

A coacervação é um processo correspondente a um tipo de separação de fases líquido-líquido, a qual ocorre por meio do fenômeno de complexação eletrostática entre componentes de cargas opostas, formando assim uma solução que é separada em duas fases coexistentes que são imiscíveis, incompatíveis e em equilíbrio termodinâmico. A fase densa e rica em partículas coloidais é conhecida como coacervado. Nesta fase, os complexos formados eletrostaticamente se reorganizam para formar coacervados líquidos com pequenas quantidades de solvente aprisionado (LIU *et al.*, 2009). A fase diluída, de aspecto transparente composta pelo solvente e uma quantidade remanescente de polímero, é chamada de sobrenadante. A base da coacervação é a neutralização das cargas que pode ocorrer em uma solução contendo apenas uma macromolécula polianfóptica (coacervação simples) ou por duas macromoléculas de cargas opostas (coacervação complexa), conforme mostra a figura 1 (KARIMI *et al.*, 2013).

Figura 1– Esquema de separação de fases do coacervado.



Fonte: Adaptado de TIMILSENA *et al.*, 2019.

O processo de coacervação simples envolve apenas um único polímero na formação do coacervado. Nesse tipo de processo o coacervado é formado através de um mecanismo de desidratação causado pela adição de sais multivalentes ou solventes orgânicos (agente indutor

de coacervação). Como exemplo de coacervação simples, destacam-se os coacervados obtidos através das interações entre soluções concentradas de polifosfato de sódio, com soluções de sais metálicos (M^{2+}), como o $CaCl_2$ (MÜLLER *et al.*, 2018)

Por outro lado, compreende-se por coacervação complexa, as interações iônicas que ocorrem entre dois ou mais polímeros de carga oposta, induzindo a separação de fases e conseqüentemente à formação do coacervado. Além das interações eletrostáticas, outros tipos de interações desempenham papéis importantes no mecanismo de coacervação dos complexos, como as forças intermoleculares de van der Waals e as interações hidrofóbicas (TIMILSENA *et al.*, 2019). Como exemplo de coacervação complexa, um dos primeiros sistemas utilizados nesse processo foi constituído por goma arábica/gelatina, em que a gelatina carregada positivamente em ($pH < 8,0$), forma coacervado complexo com a goma arábica, carregada negativamente (BUNGENBERG DE JONG, 1949; FRANCO, 2011).

Existem uma série de parâmetros que influenciam na formação de um coacervado complexo desde sua etapa de iniciação até o término do mecanismo. Dentre eles, destacam-se os parâmetros relacionados às propriedades do material como concentração, massa molar, razão mássica da mistura dos biopolímeros, densidade de carga e os parâmetros de processo como força iônica, temperatura, pH e pressão (SCHMITT; TURGEON, 2011; EGHBAL; CHOUDHARY, 2018).

De modo geral, o processo de coacervação vai ocorrer a partir das interações eletrostáticas entre os poli(íons) de cargas opostas, que induzirá a formação de um complexo. O coacervado complexo, por sua vez, pode ser promissor como biomateriais, desempenhando funções imprescindíveis que os diferenciam quanto ao seu desempenho e suas aplicações (LIU *et al.*, 2009).

O estudo dos coacervados associados a aplicações biomédicas, como a entrega de drogas, é um desenvolvimento muito recente. No entanto, em pouco tempo, os coacervados já mostraram diversas vantagens como veículo de entrega, dentre elas: a capacidade de melhorar substancialmente a biotividade de proteínas *in vitro* e *in vivo*, se formar rapidamente na água por automontagem, capacidade de aumentar a eficácia da terapia celular e revestir prontamente a superfície de um biomaterial, sozinho ou combinado com outras moléculas (JONHSON; WANG; 2014). Outra abordagem dos coacervados destacada por Muller *et al.* (2018) é sua capacidade de encapsulamento de células e suas propriedades biomecânicas ajustáveis, podendo ser adequados para serem utilizados como implantes para defeitos ósseos e cartilagosos.

3.2 Parâmetros que influenciam na formação de coacervados

3.2.1 Força iônica

Os efeitos da força iônica afetam diretamente na formação dos coacervados. Em altos valores de força iônica, a carga líquida transportada pelos biopolímeros é reduzida pela interação com os contra-íons presentes na solução, resultando na diminuição da atração eletrostática entre as macromoléculas. Em baixa força iônica, a concentração dos contra-íons tem apenas um pequeno efeito nos complexos de biopolímeros, sendo suficiente para permitir a interação eletrostática (YE *et al.*, 2008).

A força iônica pode ser afetada pela quantidade de sal presente no meio, de modo que uma pequena quantidade do sal é capaz de enfraquecer a interação eletrostática entre os polímeros e o aumento da concentração do sal pode induzir à dissociação completa dos complexos, conseqüentemente influenciando no processo de coacervação (KRUIF *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2009; TILMISENA *et al.*, 2019).

3.2.2 pH

O pH é considerado um fator importante para o processo de complexação de biopolímeros, visto que a complexação ótima pode ser obtida em valores de pH onde ambos componentes têm cargas opostas. Geralmente alguns polieletrólitos carregam cargas negativas em uma ampla faixa de pH, enquanto que nanosilicatos como a Laponita apresentam cargas dependentes do pH da solução, possuindo cargas positiva no valor de pH abaixo do seu ponto isoelétrico (pI) (EGHBAL; CHOUDHARY, 2018).

Existem diferentes regiões de estabilidade e instabilidade que fornecem informação a respeito da formação de complexos em função do pH. No entanto, é importante levar em consideração o tipo de biopolímero utilizado na síntese, assim como as cargas presentes nesses compostos. Comumente, polímeros de cargas opostas complexam instantaneamente quando são misturados, sem que haja influência do pH do meio (TIMILSENA *et al.*, 2019).

3.2.3 Razão biopolímero e densidade de carga

A proporção entre os componentes presentes na mistura irá influenciar no equilíbrio de cargas dos complexos, afetando, portanto, o comportamento dos mesmos. Para uma mistura, a complexação máxima é obtida em uma proporção específica de componentes, em determinadas condições de pH e força iônica. Quando um dos componentes da mistura está em excesso, complexos solúveis podem ser obtidos devido à presença de cargas não neutralizadas. Isso acontece devido ao aumento da concentração do biopolímero favorecer a liberação de mais

contra-íons em solução e conseqüentemente aumentar a solubilidade dos complexos. Outro problema que afeta sistemas com alta concentração de biopolímeros é a incompatibilidade termodinâmica devido à competição entre as macromoléculas pelo solvente (YE, 2008).

O equilíbrio de carga irá influenciar significativamente na intensidade da formação do complexo. Portanto, as interações entre os biopolímeros com carga oposta aumentam quando as cargas opostas líquidas sofrem um aumento e a razão das cargas líquidas dos reagentes se aproxima da unidade (Ye, 2008).

3.2.4 Temperatura

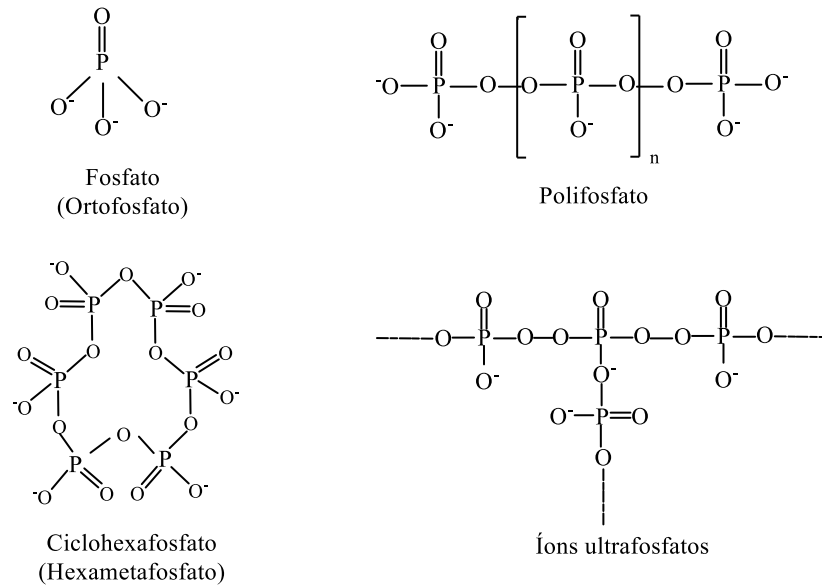
A temperatura usada no processo de coacervação também pode desempenhar um papel importante no mecanismo de formação do complexo. Em baixas temperaturas as ligações de hidrogênio são favorecidas e ocorre um aumento nas interações solvente-solvente, solvente-soluto e soluto-soluto, aumentando o processo de coacervação (BURGESS, 1994). Em altas temperaturas, as interações hidrofóbicas são reforçadas pelo enfraquecimento das ligações de hidrogênio, contribuindo para o aumento da entropia (EGHBAL; CHOUDHARY, 2018). A temperatura também é capaz de promover eventuais mudanças na conformação estrutural de alguns biopolímeros, podendo gerar interações não eletrostáticas entre os mesmos (TOLSTOGUZOV, 2007).

3.3 Polifosfato

O polifosfato é definido como um polímero inorgânico composto por unidades de íons ortofosfato (PO_4^{3-}), onde se tem um átomo central de fósforo (P) circundado por átomos de oxigênio (O) numa conformação espacial tetraédrica. Os átomos de oxigênio estão unidos através das ligações fosfoanidridas ricas em energia para formar cadeias poliméricas (GAWRI *et al.*, 2018). Estes grupos fosfatos quando se ligam entre si formam uma cadeia de unidades tetraédricas também conhecidas como fosfatos condensados (CINI; BALL, 2014).

Os fosfatos condensados são divididos em três categorias principais: polifosfatos lineares (cadeias), ciclohexafosfatos (hexametafosfatos) e ultrafosfatos (estruturas tridimensionais) conforme mostra a figura 3 (RASHI; FINCH, 2000).

Figura 2– Estrutura química dos fosfatos condensados



Fonte: do autor (2022).

Os polifosfatos lineares apresentam como unidade básica da sua estrutura o ânion $(P_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$, cujo n é o grau de polimerização do composto (GREENWOOD; EARNSHAW, 1998). Os compostos com $n < 10$, são considerados os membros inferiores da série, conhecidos como polifosfatos de cadeia curta. Enquanto que os compostos intermediários (oligofosfatos), possuem um grau de polimerização ($n = 10$ e 50) e os fosfatos altamente poliméricos com $n > 50$ são considerados polifosfatos de cadeia longa (CORBRIDGE, 2013).

O comprimento médio da cadeia de polifosfato é um fator dependente das condições de preparo deste polímero, e determina as suas propriedades físico-químicas, bem como a distribuição de massa molecular e o número de cargas elétricas presentes na cadeia. As condições de preparo mais importantes são o tempo de aquecimento e a temperatura do aquecimento, de modo que o aumento da temperatura num dado tempo ou o aumento do tempo numa dada temperatura, contribui para uma maior massa molecular média (CINI; BALL, 2014). Outro fator importante para alterar o grau de polimerização é o pH do meio e a concentração (LIMA *et al.*, 2010).

O polifosfato linear de cadeia polimérica curta e de cadeia longa estão disponíveis na forma de sais cristalizados, enquanto que os polifosfatos de cadeia intermediária (oligofosfatos) apresentam-se na forma de mistura em vidro (CINI; BALL, 2014).

O polifosfato de sódio vítreo foi sintetizado em 1833 por Thomas Graham e desde então ficou conhecido como sal de Graham, cuja mistura consiste em várias cadeias lineares de tamanho diferentes. Sua obtenção ocorreu através do resfriamento rápido de NaH_2PO_4 , após serem fundidos entre 600 e 800 °C. O grau de polimerização n é usado na caracterização deste

vidro e depende das condições de obtenção do polifosfato: temperatura, tempo de aquecimento e pressão de vapor. Os produtos comerciais apresentam geralmente o grau de polimerização entre 5 e 25. Entretanto, quando sintetizado no laboratório, pode-se obter sais com até 300 átomos de fósforo por cadeia (LIMA *et al.*, 2010).

Os polifosfatos pertencem à classe dos polieletrólitos, isto é, são macromoléculas poliméricas, que, em solução aquosa, apresentam-se como poli(íons) estáveis que consistem em toda a cadeia polimérica de fosfatos (PO_4^{3-}) e como contra-íons, comumente apresentam os íons de sódio (Na^+) (LIMA *et al.*, 2010).

Em determinadas condições experimentais, quando os polifosfatos são associados à metais de transição ou alcalino terrosos, ocorre a formação de complexos solúveis e precipitado/coacervado. As interações mais comuns são com os íons de Ca^{2+} e Mg^{2+} . No entanto, complexações do polifosfato com Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} já foram relatadas (MASSON; SOUZA; GALEMBECK, 1997; FRANCO, 2008; MOMENI; FILIAGGI, 2014).

A constante de dissociação (pK_D) dos complexos formados entre os polifosfatos associados aos metais foi determinada em diversos estudos. Os valores de pK_D encontrados para esses complexos comprovam que as cadeias de polifosfato se associam aos metais alcalinos através de interações eletrostáticas. Porém, a diferença entre os valores de pK_D dos complexos de metais alcalinos (0,72; 0,60 e 0,49) para Li^+ , Na^+ e K^+ respectivamente, e metais alcalinos terrosos (1,88; 1,70 e 1,52) para Mg^{2+} , Ca^{2+} e Sr^{2+} , possui uma ordem de magnitude de dois à três, podendo indicar que os íons de metais alcalinos terrosos são parcialmente ligados covalentemente nos complexos ou estão associados a sítios de coordenação específicos (VAN WAZER; CALLIS, 1958).

3.3.1 *Biomaterial: Polifosfato*

O polifosfato é um biopolímero morfogeneticamente ativo, capaz de atuar no controle da expressão dos genes em estado estacionário, como nos osteoblastos, condrócitos e células-troncos mesenquimais (WANG *et al.*, 2018). Os polímeros de fosfato podem ser apropriadamente chamados de “biopolímeros”, pois apresentam diversas funções biológicas e modulam vários processos biológicos em arqueas, bactérias e eucariontes, os três membros da árvore filogenética da vida (GAWRI *et al.*, 2016).

Na natureza, os polifosfatos podem ser formados abioticamente através do aquecimento do ortofosfatos em altas temperaturas, bem como bioticamente através de processos enzimáticos que envolvem o polifosfato quinases (PPK_1 e PPK_2) (GAWRI *et al.*,

2016). Os íons ortofosfato estão ligados uns aos outros por meio das ligações fosfoanidridas, que ocorrem através da hidrólise das ligações P-O-P em polifosfatos lineares. Durante esse processo, é liberada uma energia de aproximadamente 10 kcal/mol, semelhante a energia liberada da ligação fosfórica terminal na adenosina trifosfato (ATP) (KULAEV *et al.*, 2005).

O tipo de contra-íon usado na formação do polifosfato é um fator determinante para as funções específicas presentes no sal. Os sais cujos contra-íons são Ca^{2+} ou Sr^{2+} têm se mostrado eficazes no processo de regeneração óssea, enquanto que os sais derivados do Mg^{2+} atuam no reparo da cartilagem (MÜLLER *et al.*, 2018).

Outro fator determinante nas funções biológicas do polifosfato é o comprimento da cadeia polimérica (GAWRI *et al.*, 2016) que se mostra específico para um tipo de célula e função do estado celular (LORENZ *et al.*, 1997). Polímeros de fosfatos com cadeias de pelo menos 500 unidades de ortofosfatos se mostraram eficientes para a ativação da via de contato, enquanto que as cadeias com cerca de 100 unidades de ortofosfatos têm função de ativar a proacelerina (fator V) no sangue (SMITH *et al.* 2010). Nas plaquetas humanas, as cadeias de polifosfato possuem em torno de 50 a 100 unidades de fosfato. Dentro das células, o polímero é complexado em sais inorgânicos com os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ e K^+ e com moléculas orgânicas como aminoácidos básicos (PAVLOV *et al.*, 2010).

Devido o polifosfato apresentar propriedades químicas biocompatíveis, ser biodegradável, não tóxico e ter um baixo custo de síntese, seu uso em pesquisas científicas no ramo da biomedicina vem crescendo cada vez mais (ACKERMANN *et al.*, 2019; MÜLLER *et al.*, 2018; SHIBA *et al.*, 2003). Estudos mostraram que o polyP (polifosfato) amorfo encapsulado em micropartículas, a exemplo um sal de Ca^{2+} amorfo, tem a capacidade de selar de forma eficiente os túbulos dentinários abertos e expostos na superfície do dente (MULLER *et al.*, 2016). Em análises subsequentes, foi observado um processo de remineralização através de um creme dental contendo micropartículas de polifosfato de cálcio amorfo morfogeneticamente ativas e enriquecidas com acetato de retinil (MULLER *et al.*, 2017). Shiba *et al.*, 2003 revela através de estudos que o polyP pode desempenhar papéis importantes na regeneração de tecidos, estabilizando os fatores de crescimento de fibroblastos 1 e 2 e aumentando suas afinidades de ligação aos seus receptores de superfície celular.

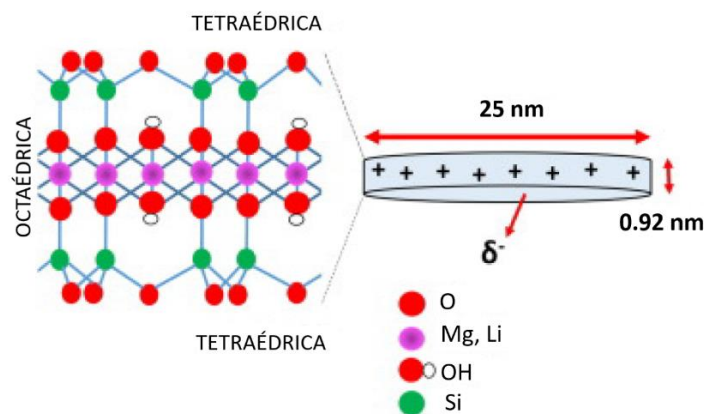
3.4 Laponita

A Laponita é uma argila sintética, pertencente ao grupo das esmectitas de fórmula empírica $\text{Na}^{+0,7}[(\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3}\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0,7}$, cujo cristal apresenta 1500 células unitárias em forma de disco 2D e possui uma superfície com carga dupla (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011;

ZULIAN *et al.*, 2014) e dimensões de 25-30 nm de diâmetro e 0,92 nm de espessura (MOURCHID *et al.*, 1995). Um único disco da Laponita apresenta uma carga global de aproximadamente 700 cargas de elétrons e 10% desta carga negativa se encontra nas bordas do disco (CUMMINS, 2007).

Por pertencer a família dos filossilicatos, a Laponita possui uma estrutura cristalina do tipo 2:1, com arranjo bidimensional de camadas anisotrópicas constituída pela união de camadas tetraédricas (T) de sílcio ligadas a uma camada octaédrica (O) de magnésio ou lítio ligados a oxigênio (BRIGATTI, 2013; PEREIRA, 2014). As superfícies do nanodisco de Laponita apresentam cargas negativas devido a substituição de Mg^{2+} por Li^+ na camada octaédrica, enquanto que as bordas têm uma carga positiva dependendo da protonação dos grupos hidroxilas, conforme a figura 4 (TOMÁS *et al.*, 2018).

Figura 3– Representação esquemática da geometria de um nanodisco de Laponita.

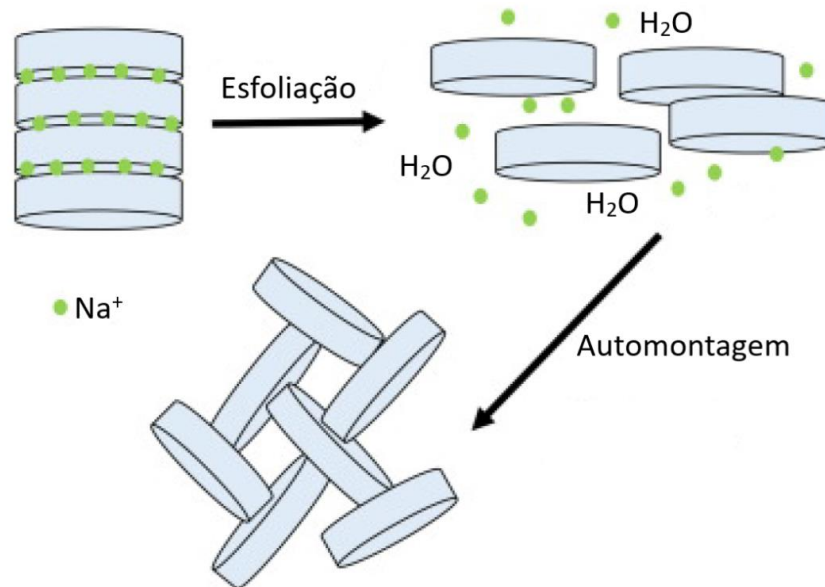


Fonte: TOMÁS *et. al*, 2018.

A camada octaédrica da Laponita possui uma estrutura idealizada composta por seis íons de magnésio, que confere uma carga positiva +12. No entanto, esses íons de magnésio são substituídos por íons de lítio através de uma substituição isomórfica, que propicia uma carga negativa líquida de -0,7 (ADDITIVES, 2008), equilibrada pelos íons de sódio presentes no espaço interlamelar. No processo de produção da Laponita, esses íons de sódio são adsorvidos nas faces do nanodisco, neutralizando a carga negativa (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011). Essa carga negativa é relativamente fraca, portanto, quando a argila é dispersa em meio aquoso, os íons de sódio são trocados por outros cátions, e a região interlamelar é alterada sofrendo um aumento da distância basal devido ao tamanho das partículas absorvidas (SENE, 2012). Essa troca catiônica resulta na esfoliação da argila tornando sua superfície carregada negativamente em ambos os lados. O processo de esfoliação da Laponita resulta na separação dos nanodiscos

que podem interagir entre si, levando à formação de géis automontados, figura 5 (LAPASIN *et al.*, 2017).

Figura 4 – Processo de esfoliação da Laponita.

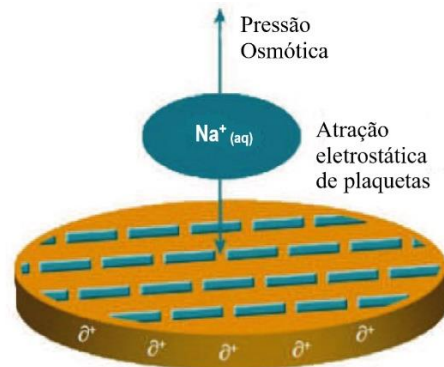


Fonte: TOMÁS *et. al.*, 2018.

A borda do disco de Laponita é composta por óxidos hidratados, como Si-OH e Mg-OH, e apresentam uma densidade de cargas dependente do pH da dispersão que controla a ionização e protonação dos grupos hidroxilas presentes nas arestas da argila. A dissociação de H^+ da borda do disco ocorre acima do ponto isoelétrico ($\text{pH} = 11$ para Mg-OH), ou seja, em $\text{pH} > 11$ as cargas positivas são neutralizadas, resultando em partículas carregadas negativamente, nesse meio as forças repulsivas prevalecem, conduzindo a formação de um sólido elástico, um vidro repulsivo. Para um pH abaixo do ponto isoelétrico, ocorre a protonação de OH^- e consequentemente resultará em partículas carregadas positivamente, predominando as forças atrativas entre as cargas positivas presentes nas bordas da Laponita com as cargas negativas da sua superfície, originando uma estrutura conhecida como “casa de cartas” através da automontagem, figura 5 (LIU; BATHIA, 2015; SHEIKHI *et al.*, 2018).

Em suspensão aquosa, a estrutura de nanodiscos da Laponita se hidrata e incha, devido a atração dos íons de Na^+ pelas moléculas de água, que se agregam entre os nanodiscos formando uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula, a qual determina a força repulsiva entre as partículas, figura 6 (ARAY *et al.*, 2003; ZULIAN *et al.*, 2014).

Figura 5 – Distribuição de carga em partículas de Laponita.



Fonte: Adaptado de (BYK ADDITIVES & INSTRUMENTS, 2014.).

A liberação dos íons de Na^+ leva a formação de cargas negativas nas faces, enquanto que o processo de protonação do grupo OH^- , localizado no final da estrutura cristalina, forma uma carga positiva. Portanto, quando dispersa em água a Laponita à 2% apresenta $\text{pH} = 9,8$, ou seja, naturalmente os discos carregados da Laponita apresentam faces com carga negativa e bordas parcialmente positivas (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011).

3.4.1 Biomateriais: Laponita

Os nanomateriais têm se mostrado cada vez mais capazes de melhorar as propriedades funcionais quando associados a biomacromoléculas. A Laponita é um nanomaterial inorgânico que melhora o desempenho e as propriedades de uma gama de produtos industriais e de consumo (WILSON *et al.*, 2017). Também pode ser usada como um modificador de propriedades reológicas para melhorar a estabilidade e o controle de sinérese, além de atuar como um agente produtor de filmes (KARIMI *et al.*, 2013).

A Laponita é um nanomaterial que possui baixos níveis de metais pesados e, como tal, poucos efeitos tóxicos. Essa argila sintética apresenta propriedades únicas que podem ser exploradas para o desenvolvimento de novos materiais funcionais na medicina regenerativa, dentre elas, a biocompatibilidade, área de superfície alta ($>350\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), capacidade de formar gel e degradação em produtos não tóxicos, como íons de sódio (Na^+), magnésio (Mg^{2+}), ácido ortosilícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$) e lítio (Li^+) (SHEIKHI, 2018). O uso da Laponita vem sendo discutido para a produção de hidrogéis injetáveis, entrega de drogas, além de aplicabilidade na medicina regenerativa, etc. (LOKHANDE, 2018).

A degradação da Laponita no ambiente fisiológico resulta na liberação de produtos com funções biológicas conhecidas. Como exemplo, o ácido ortosilícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$), que pode ser

encontrado no plasma (REFFITT *et al.*, 2003) e pode aumentar a síntese de colágeno tipo I em células de osteossarcoma humano, que são células semelhantes a osteoblastos que derivam de células estromais da medula óssea. Foi relatado um aumento considerável na expressão gênica de fosfatase alcalina (ALP) e na osteocalcina em células (MG-63) após a exposição a Si(OH)_4 , revelando um aumento na diferenciação osteoblástica (TOMÁS *et al.*, 2018).

Os íons de magnésio presentes na Laponita são extremamente importantes para o corpo humano e são necessários para diversas funções celulares, como atividade enzimática, ação do canal iônico, vias metabólicas e processos de sinalização, além de estar envolvido na estabilização dos polifosfato nas células (SWAMINATHAN, 2003; ROMANI, 2011), enquanto que os íons de sódio são conhecidos por provocar interferência na geração de impulsos nervosos, além de desempenhar um papel na manutenção do equilíbrio de eletrólitos e fluidos (POHL *et al.*, 2011). Os íons de lítio, por sua vez, podem afetar no comportamento dos neurônios, várias enzimas e vias de sinalização (WILLIAMS *et al.*, 2004; TOMÁS *et al.*, 2018).

A incorporação das argilas em materiais poliméricos pode resultar na melhoria de suas propriedades mecânicas, contribuindo para aplicações como: no processo de cicatrização de feridas, distribuição controlada de drogas, entre outras aplicabilidades biomédicas. As nanopartículas de argila podem agir interferindo no intumescimento do polímero, diminuindo sua taxa de degradação e conferindo propriedades de barreira ao polímero. A Laponita melhora a eficiência da encapsulação dos hidrogéis, além de aumentar a capacidade de liberação em condições ácidas (CHUNG *et al.*, 2011).

No campo da medicina regenerativa e engenharia de tecidos (TERM), a Laponita pode desempenhar funções diversas em níveis diferentes, como: induzir respostas biológicas específicas, servir como transportador para fatores bioquímicos (mitógenos e fatores de diferenciação) e para melhorar as propriedades mecânicas dos géis utilizados no crescimento de tecidos (TOMÁS *et al.*, 2018). A Laponita também se mostrou eficaz para induzir a proliferação celular e a diferenciação osteogênica de células-troncos mesenquimais humanas (MSCs) (GAHARWAR *et al.*, 2013).

A Laponita pode ser usada para a fabricação de géis auto-organizáveis ou como nanocomponentes em géis poliméricos híbridos, induzindo uma liberação local e controlada de fatores bioquímicos que podem conduzir a respostas biológicas diferentes como: proliferação celular e diferenciação de células-troncos (CHUNG *et al.*, 2011).

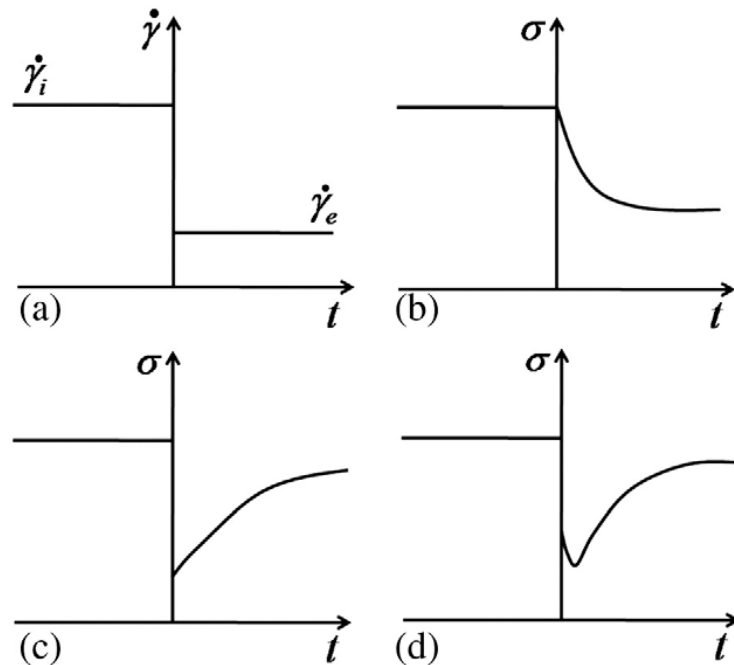
3.5 Propriedades de tixotropia e *shear-thinning* para biomateriais

O termo tixotropia derivado do grego “*thixis*”, significa mexer ou sacudir, e “*trepo*” significa girar ou mudar. Esse termo foi definido pela primeira vez em 1927 por Peterfi, que descreveu adequadamente o fenômeno (BARNES, 1997). Desde então, a tixotropia passou a ser conhecida como um fenômeno de transição de um sólido para um fluido escoável, induzida por uma tensão de cisalhamento, a qual promove um colapso estrutural no sistema gel que logo progride para um líquido de fluxo livre. Quando a tensão é removida ocorre a recuperação da viscosidade (CULLEN, 2012).

O estudo da tixotropia foi iniciado em 1923 por Schalek e Szegvari, no laboratório de H. Freundlich no Kaiser Wilhelm Institutem Berlim. Em um de seus experimentos, eles observaram que os géis oriundos de uma dispersão aquosa de FeO poderiam ser transformados em um líquido quando submetido a uma agitação no sistema, e, posteriormente, ao deixar a amostra em repouso observaram uma transição sol-gel (MEWIS; WAGNER, 2009).

É muito importante distinguir a tixotropia de outros fenômenos que também apresentam características de *shear-thinning* (diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento), como é o caso da viscoelasticidade não linear. A tixotropia apresenta um comportamento reversível, quase inelástico, dependente do tempo, da viscosidade e da tensão de escoamento durante e após o fluxo. Esta resposta tixotrópica é frequentemente acompanhada por uma resposta viscoelástica muito mais rápida no início ou na cessação do fluxo, que pode ser reconhecida como viscoelástica por sua rápida, mas finita, taxa de decaimento de tensão na cessação do fluxo ou pela presença de recuo, ou recuperação de tensão, na remoção de estresse (LARSON; WEI, 2019). A viscoelasticidade, por sua vez, inclui aumentos e diminuições contínuas, reversíveis e dependentes do tempo na viscosidade no início e na cessação do fluxo. A figura 7, ilustra bem os diferentes comportamentos reológicos com a diminuição da taxa de cisalhamento.

Figura 6 – Distinção entre viscoelasticidade e tixotropia na redução do cisalhamento estável. (a) Ilustração da diminuição da taxa de cisalhamento; Resposta (b) viscoelástica; (c) tixotrópico inelástico (conhecido como “tixotrópico ideal”); e (d) combinação das respostas viscoelásticas e tixotrópicas.



Fonte: MEWIS; WAGNER (2009)

A tixotropia não está relacionada à deformação elástica recuperável, apesar de que a maioria dos fluidos tixotrópicos possuem alguma elasticidade. O que caracteriza um fluido tixotrópico é o declínio lento da viscosidade de cisalhamento ao longo de centenas de deformações, seguida da recuperação da viscosidade quando o cisalhamento é interrompido (LARSON; WEI, 2019).

Os materiais tixotrópicos apresentam um comportamento reológico complexo, que pode ser compreendido com base na sua microestrutura, que depende do histórico de cisalhamento. Em sua maioria, as forças de atração entre as partículas são fracas, resultando na formação de flocos, que evolui para uma rede de partículas. No entanto, as ligações presentes nas interpartículas são fracas o suficiente para serem rompidas pelas tensões de cisalhamento, ou seja, durante o fluxo ocorre a quebra da rede em pequenos flocos, que diminuem continuamente com o aumento da taxa de deformação. Porém, quando a tensão é removida, ocorre a redução da taxa de cisalhamento e conseqüentemente a reconstrução da rede de partículas (MEWIS; WAGNER, 2009).

A microestrutura presente no fenômeno de tixotropia é alterada reversivelmente por tensões moderadas, de modo que ocorrem mudanças na viscosidade do fluido. Geralmente as estruturas metaestáveis se apresentam bastante adequadas em um fluido tixotrópico, onde as

forças de atração fracas são capazes de equilibrar as forças hidrodinâmicas durante a tensão. Essas forças de atração interpartícula, presentes na maioria das dispersões tixotrópicas, são mais adequadas para induzir uma dinâmica lenta em frações de baixo volume do que as forças de repulsão. Portanto, quando a repulsão eletrostática é reduzida pode ser obtido um equilíbrio adequado com as forças hidrodinâmicas (MEWIS; WAGNER, 2009).

Os sistemas tixotrópicos apresentam uma série de características reológicas que contribuem para seu estudo. Essas características variam de acordo com o histórico de cisalhamento que irá influenciar no comportamento mecânico, nas propriedades físicas, ópticas e dielétricas do fluido. Desta forma, através do estudo da tixotropia é possível observar alguns comportamentos de um fluido tixotrópico, como histerese, módulo dinâmico e mudança gradual na taxa de cisalhamento (MEWIS; WAGNER, 2009).

Biomateriais injetáveis com características de *shear-thinning* possuem um comportamento de fluidos não newtoniano, por apresentarem redução da sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Esses biomateriais vêm sendo explorados nas ciências biomédicas para aplicações minimamente invasivas por serem capazes de proteger as células encapsuladas de altas forças de cisalhamento, para promover a entrega celular. Portanto, é imperativo projetar biomateriais injetáveis capazes de manter sua integridade estrutural e viabilidade celular após a injeção. Nesse sentido, uma classe de nanomateriais vem sendo estudados, como é o caso dos nanossilicatos que, quando combinado com polímeros de cadeia longa, resultam na formação de materiais injetáveis com características de *shear-thinning* (THAKUR *et al.*, 2016; GAHARWAR *et al.*, 2012; PEK *et al.*, 2009).

3.6 Condutividade iônica e engenharia de tecidos

A engenharia de tecidos visa desenvolver biomateriais com o objetivo de incentivar a infiltração e proliferação celular para regeneração tecidual. A construção de um eletro-microambiente biomimético é um desafio da engenharia de tecidos, uma vez que o processo de regeneração de tecidos envolve uma variedade de sinais fisiológicos, como os sinais elétricos, bioquímicos, mecânicos, entre outros (THRIVIKRAMAN *et al.*, 2018; JIANG *et al.*, 2019). A bioeletricidade endógena é capaz de levar as células-tronco a migrar para o local da lesão, orientando essas células a se diferenciarem e conseqüentemente promover a regeneração tecidual (JIANG *et al.*, 2015).

Os tecidos nervosos, musculares e glandulares usam os campos elétricos endógenos para transmitir sinais e/ou impulsos elétricos. Os danos ocorridos nesses tecidos podem alterar a eletricidade do ambiente fisiológico, conseqüentemente afetando a transmissão de sinais

elétricos entre as células (THRIVIKRAMAN *et al.*, 2018). No entanto, a introdução de sinais elétricos exógenos pode contribuir para a adesão, migração, proliferação e diferenciação celular, favorecendo a regeneração tecidual (GENCHI *et al.*, 2016).

Os materiais eletricamente ativos são de grande importância para a Engenharia de Tecidos, por fornecerem sinais elétricos para as células, como é o caso dos hidrogéis biocondutores, que são usados como andaimes, levando a formação de um eletromicroambiente para orientar a diferenciação de células-troncos, além de exibir grande potencial para regeneração tecidual. Esses hidrogéis biocondutores são conhecidos como hidrogéis inteligentes por responderem a pequenas mudanças ou estímulos no ambiente externo, relacionados a alterações no pH, temperatura, luz, eletricidade e magnetismo (JIANG *et al.*, 2019).

A etapa de formação dos hidrogéis é muito importante para obtenção de materiais biocondutores que podem conduzir correntes iônicas através de íons dissolvidos na água, porém geralmente são isoladores elétricos. Andaimes feitos a partir de polímeros biodegradáveis, cerâmica ou seus compósitos, têm se mostrado uma boa escolha para o desenvolvimento de matrizes com a capacidade de induzir interações intrínsecas dentro das células, favorecendo uma forma de se chegar ao auto-reparo (MOURIÑO *et al.*, 2012). Os hidrogéis condutores injetáveis são grandes promissores para potenciais aplicações no reparo e regeneração tecidual (JIANG *et al.*, 2019).

A síntese dos hidrogéis condutores requer a adição de cargas nanocondutoras, que podem ser introduzidas na forma de nanopartículas ou nanofibras na matriz dos hidrogéis, a fim de evitar o comprometimento das propriedades mecânicas e elétricas dos hidrogéis condutores. Devido sua estrutura porosa, os hidrogéis possuem espaço para comportar essas cargas condutoras (MEHRALI *et al.*, 2017). As cadeias poliméricas condutoras podem tornar a interação entre o biopolímero condutor e a matriz do hidrogel mais flexível, levando a formação de um hidrogel de rede interpenetrante, um método eficiente para o preparo de hidrogéis condutores com propriedades elétricas e mecânicas (JIANG *et al.*, 2019).

3.7 Espectroscopia de Impedância Dielétrica

A espectroscopia de Impedância dielétrica (EIC), consiste numa técnica em que são determinadas partes reais e imaginárias de planos complexos que medem a quantidade elétrica em função da frequência do campo elétrico aplicado (ISLAM *et al.*, 2015). Ela estuda as propriedades intrínsecas dos materiais que exerce influência sobre a condutividade, sendo essas propriedades divididas em: propriedades que são pertinentes somente ao material, tais como

constante dielétrica, mobilidade de cargas, condutividade, equilíbrio de concentração de espécies carregadas e taxas de geração-recombinação de espécies no “bulk”. Há também aquelas propriedades pertinentes a uma interface eletrodo/material, tais como capacitância da região de interface e coeficiente de difusão de espécies neutras no eletrodo (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).

Quando um campo elétrico alternado é aplicado em materiais dielétricos, uma dispersão dos íons e uma redistribuição da carga espacial difusa ocorrem no material. Para que ocorra uma nova distribuição de carga espacial, é necessário um tempo considerável. Este tempo é chamado de tempo de relaxação. De forma semelhante, a polarização, não ocorre imediatamente com aplicação de uma tensão devido a inércia das cargas elétricas do material. Portanto, leva um tempo finito para alcançar o valor máximo. Existem quatro processos de polarização que levam à dispersão dielétrica com a simultânea dissipação de energia (KAO, 2004), estes processos incluem:

- A) polarização eletrônica (α_e): ocorre numa faixa de frequência óptica do ultravioleta da ordem de 10^{15} Hz, a partir da ação de um campo elétrico sem dissipação de energia promovendo deformação ou translação da distribuição, originalmente simétrica, das nuvens de elétrons de átomos ou moléculas.
- B) polarização atômica ou iônica (α_a): ocorre numa faixa de frequência do infravermelho (10^{12} – 10^{13} Hz), ou seja, quando o campo elétrico aplicado promove o deslocamento relativo dos átomos ou íons de uma molécula poliatômica, em relação a outros átomos ou íons da molécula.
- C) polarização orientacional ou dipolar (α_o): acontece numa frequência entre 10^3 - 10^6 Hz e contribui significativamente para as propriedades dielétricas. Este tipo de polarização ocorre em materiais cujas moléculas possuem um momento dipolo permanente. A tensão aplicada promove a reorientação dos dipolos ao longo da direção do campo.
- D) polarização de carga espacial e interfacial (α_i): Ocorre numa região de baixa frequência e vai até 10^3 Hz. Acontece quando os portadores de cargas ficam presos na estrutura sólida do material, formando um empilhamento de cargas nas barreiras e impossibilitando de se movimentarem.

3.7.1 *Formalismo de impedância*

O formalismo da impedância (Z^*) contribui para identificar a influência da condutividade dc , na separação dos fenômenos de interface e de *bulk*, além de determinar se a resposta do interior do material é correspondente à condutividade de longo alcance ou relaxação local (OLIVEIRA, 2008).

A medida de impedância é feita aplicando-se um potencial no sistema, que consiste numa corrente alternada *ac* e medindo a corrente que passa através da célula. A impedância complexa (Z^*) de um dado material pode ser obtida em termos das suas componentes real (Z') e imaginária (Z'') envolvendo relações entre o módulo de impedância ($Z(\omega)$) e a fase (θ):

$$Z = Z' - jZ'' \quad \text{eq. 1}$$

$$Z'(\omega) = Z(\omega) \cdot \cos(\theta(\omega)) \quad \text{eq. 2}$$

$$Z'' = Z(\omega) \cdot \text{sen}(\theta(\omega)) \quad \text{eq. 3}$$

A parte real da permissividade ou constante dielétrica (ϵ') e a parte imaginária da permissividade ou perda dielétrica (ϵ''), estão relacionadas com a impedância complexa através das seguintes relações:

$$\epsilon' = \frac{Z''}{\omega \cdot C_0 \cdot (Z'^2 + Z''^2)} \quad \text{eq. 4}$$

$$\epsilon'' = \frac{Z'}{\omega \cdot C_0 \cdot (Z'^2 + Z''^2)} \quad \text{eq. 5}$$

C_0 é a capacitância geométrica, também chamada de capacitância de célula, definida por:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 \cdot A}{d} \quad \text{eq. 6}$$

ϵ_0 = permissividade dielétrica no vácuo $8,85418782 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$;

A = área da placa do capacitor;

d = distância entre os eletrodos.

3.7.2 Estudo da condutividade elétrica

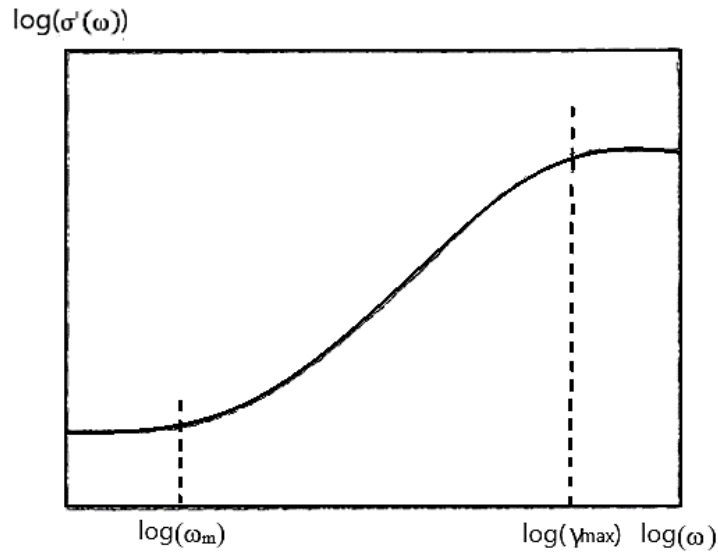
O estudo do comportamento da condutividade ac pode ser dividido em: estudo dos materiais dielétricos, cujas propriedades do material são avaliadas em termos da constante dielétrica (cargas ligadas), $\epsilon'(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$, ou estudo dos materiais semicondutores e condutores, cujos resultados são explorados em termos da condutividade (cargas livres) (DYRE, 1988).

A condutividade alternada para sólidos desordenados apresenta como característica a dependência da componente real, $\sigma'(\omega)$, da condutividade ac com a frequência. Esse perfil de condutividade pode ser bem descrito pelo modelo de Dyre (1988), neste modelo o mecanismo de condução ocorre por *hopping* em um meio desordenado do material com Barreiras de Energia Livres Aleatórias (RFEB) entre os sítios. Nota-se que $\sigma'(\omega)$ apresenta um patamar constante correspondente ao valor de condutividade dc para baixas frequências, onde a condutividade não depende da frequência, conforme a figura 8. A partir de uma dada frequência mínima de corte (γ_{min}), observa-se um aumento na lei de potência, onde se estabelece a relação entre a componente real da condutividade $\sigma'(\omega)$ e a frequência, como descrito por Jonscher (1977) na Eq. 9.

$$\sigma'(\omega) \propto A\omega^s \quad \text{eq. 9}$$

Onde s é o parâmetro de salto e assume valores de 0 à 1, podendo ser extraído da curva de condutividade ac em função da frequência e A é uma constante complexa independente da frequência. Para frequências elevadas próximas à frequência do fônon (10^{12} Hz), observa-se um novo patamar a partir de uma dada frequência máxima (γ_{max}), conforme mostra a figura 8.

Figura 7 – Gráfico característico da parte real da condutividade alternada em função da frequência.



Fonte: Dyre, 1988.

Sendo a condutividade complexa dada por:

$$\sigma'(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad \text{eq. 10}$$

Considerando que $\sigma'(0) = \sigma_0$ e $\Delta\sigma'(\omega) = \sigma'(\omega) - \sigma'(0)$, logo s pode ser definida como coeficiente angular na relação $\sigma' \propto \omega^s$.

$$s = \frac{d [\ln \Delta\sigma'(\omega) / \sigma_n]}{d [\ln \omega / \omega_0]} \quad \text{eq. 11}$$

onde ω_0 é a frequência crítica que separa o comportamento dispersivo e não dispersivo da componente real da curva de condutividade ac. O parâmetro s , em termos de condutividade, reflete o grau de interconectividade dos elementos condutores. Quando $s = 1$, a condutividade dc é pura, o que corresponde ao movimento de carga ideal através da amostra. Para valores de $s = 0,5$, há um caminho “tortuoso” de condutividade onde a difusão de cargas é dominante. Valores de $s = 0,87$ indicam que a membrana possui caminhos de conduções aleatórios, que podem ou não estar interconectados (OLIVEIRA, 2008).

A condutividade e a constante dielétrica estão relacionadas entre si, levando em consideração os conceitos básicos de permissividade, que pode ser definida como a habilidade de um determinado material se polarizar devido a ação de um campo elétrico e

consequentemente reduzir o campo elétrico total dentro do material. A equação 12 define a permissividade absoluta de um material isotrópico em função da indução elétrica (D) e campo elétrico (\vec{E}):

$$\varepsilon = \frac{D}{\vec{E}} \quad \text{eq. 12}$$

Onde a indução elétrica é dada por:

$$D = \frac{Q}{S} \quad \text{eq. 13}$$

Para dois eletrodos de igual superfície S , separados por um material dielétrico, a uma distância d , possui uma diferença de potencial V , que leva a formação de uma carga Q , temos que:

$$\varepsilon = \frac{D}{\vec{E}} = \frac{Q/S}{V/d} = \frac{C_d}{S} \quad \text{eq. 14}$$

onde C = capacitância

Portanto a permissividade absoluta no Sistema Internacional (SI) é expressa em $F.m^{-1}$. Se o material for o vácuo, a permissividade ε_0 , é definida por:

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi} 10^{-9} F.m^{-1} \quad \text{eq. 15}$$

No entanto, é mais prático utilizar a permissividade relativa ε_r , que é um número adimensional, dado por:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad \text{eq. 16}$$

Ao aplicar uma tensão alternada, dada por $V = V_0 e^{j\omega t}$, nos terminais de um capacitor plano (que possui uma capacitância C_0 quando o dielétrico é o vácuo), tem-se que a intensidade da corrente (i) circulante entre os eletrodos, na presença de um dielétrico aparentemente perfeito

entre os eletrodos, que não dá origem a fuga de corrente e tem uma permissividade ϵ_r , é dada por:

$$i = \frac{dq}{dt} \quad \text{eq. 17}$$

Sabendo que:

$$\epsilon_0 = \frac{C_0 d}{S} \quad \text{eq. 18}$$

Tem-se que:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{Cd/S}{C_0 d/S} = \frac{C}{C_0} \quad \text{eq. 19}$$

Para uma tensão alternada, $q = CV = \epsilon_0 C_0 V_0 e^{j\omega t}$. Sabe-se que os dielétricos utilizados não são perfeitos, e fornecem variadas correntes provenientes de diversos efeitos. No entanto, outras causas podem provocar efeitos similares. Um exemplo são os portadores livres ou ligados, que podem resultar em aquecimento e perdas dielétricas. Tais correntes são completamente devidas ao material dielétrico e podem ser caracterizadas como um componente imaginário da permissividade relativa:

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - j\epsilon''_r \quad \text{eq. 20}$$

Portanto, a corrente de um capacitor pode ser reescrita como:

$$i = \omega \epsilon'' C_0 V + j\omega \epsilon' C_0 V = i_r + j i_c \quad \text{eq. 21}$$

O segundo termo (i_c), correspondente a uma defasagem de $\frac{\pi}{2}$ entre a tensão e a corrente, é um termo de capacitância pura, e, portanto, ϵ' caracteriza a capacitância (isolamento) do dielétrico. O primeiro termo (i_r), devido ao fato de que a tensão (V) e a corrente estão em fase, corresponde à parte resistiva do dielétrico, que é caracterizada por ϵ'' .

Substituindo as equações $E = V/d$ e $C_0 = \epsilon_0 S/d$, na eq. 21, tem-se que:

$$i^* = \omega \epsilon'' \epsilon_0 \frac{S}{d} E d + j\omega \epsilon' \epsilon_0 \frac{S}{d} E d \quad \text{eq. 22}$$

Ao reescrever a eq. 22 utilizando a equação para densidade de corrente ($J = \sigma E$) e a equação da condutividade em função da densidade de corrente $i = \iint J \cdot dS = J \cdot S$, obtém-se:

$$\sigma^* = \frac{J}{E} = \frac{i^*}{ES} = \omega \epsilon_0 \epsilon'' + j\omega \epsilon_0 \epsilon' \quad \text{eq. 23}$$

Portanto, a componente real da condutividade do material, é:

$$\sigma' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad \text{eq. 24}$$

Desta forma, ε' representa a energia armazenada de um material quando exposto a um campo elétrico, enquanto que ε'' exerce influência na absorção de energia e atenuação.

3.7.3 A equação de Havriliak-Negami para a descrição da relaxação dielétrica

O primeiro modelo que descreveu o processo de polarização de materiais dielétricos foi proposto em 1929 por Debye. A relaxação de Debye é a resposta da relaxação dielétrica em materiais com características ideais de dipolos que não interagem em um ambiente viscoso ausente de um campo externo aplicado. A resposta de polarização ao campo é caracterizada por um único tempo de relaxação. Este comportamento apresenta um perfil da função dielétrica de relaxação descrito por Debye (MOLITON, 2007), e expressa a variação da permissividade complexa em função da frequência:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad \text{eq. 25}$$

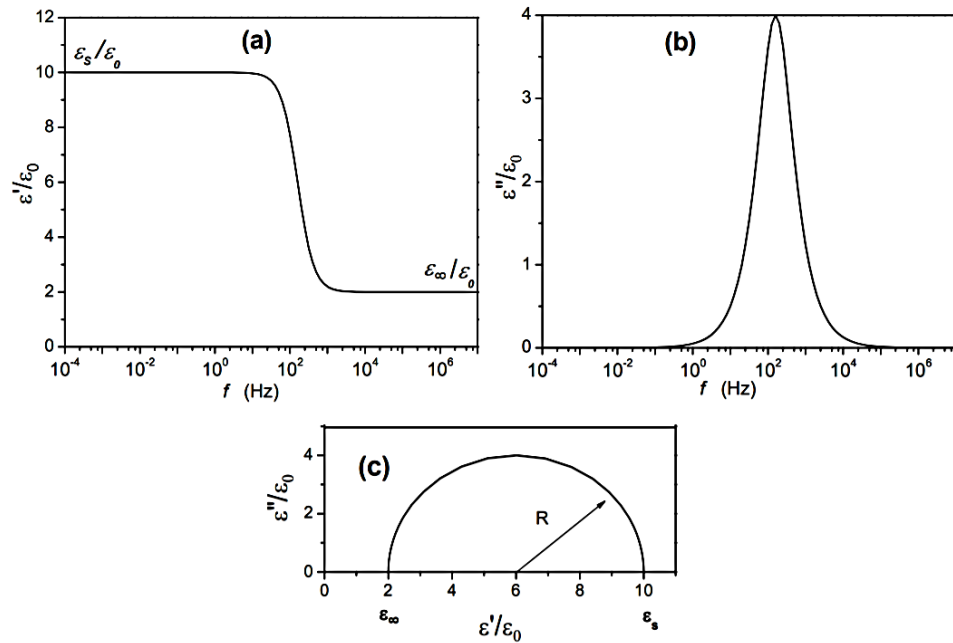
Onde τ é o tempo de relaxação, ε_s é a permissividade dielétrica estática ($\omega \rightarrow 0$) e ε_∞ a permissividade para alta frequência ($\omega \rightarrow \infty$). A parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência angular é:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{eq. 26}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau \quad \text{eq. 27}$$

A figura 9 mostra as curvas da permissividade real e imaginária em função da frequência associadas ao modelo de Debye.

Figura 8 – Modelo de Debye para (a) componente real e (b) imaginária da permissividade em função da frequência e (c) diagrama de Argand.



Fonte: TERUYA, 2008.

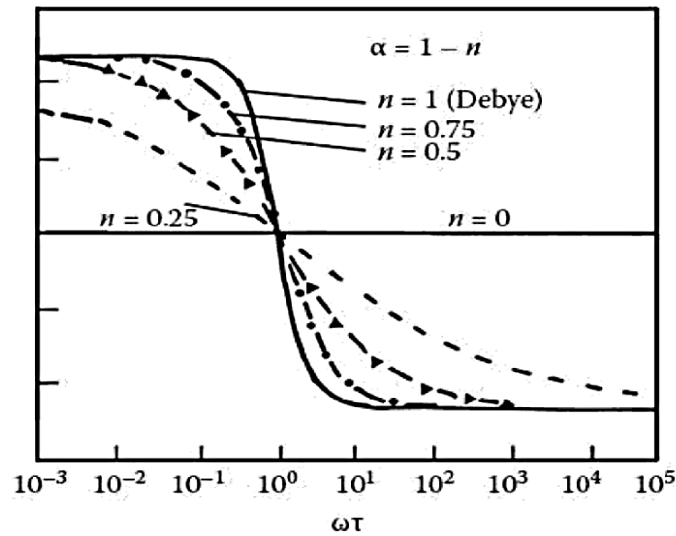
As equações de Debye (eq. 26 e 27) não são suficientes para descrever os fenômenos de relaxamento para a maioria dos materiais, visto que grande parte dos materiais apresentam vários tipos de dipolos, resultando em diferentes tempos de relaxação. Isso implica num valor máximo de ϵ'' que será menor que o valor previsto pela eq. 27 e, portanto, o gráfico de $\epsilon'' \times \epsilon'$ será distorcido.

A fim de reverter essa limitação, Cole e Cole (1941) sugeriu uma modificação na equação de Debye introduzindo o expoente $(1 - \alpha)$ no termo $j\omega\tau$ ($0 \leq \alpha < 1$) propondo assim uma equação empírica para descrever a permissividade dielétrica complexa, equação 28.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}; 0 \leq \alpha < 1 \quad \text{eq. 28}$$

Onde τ_{c-c} é o tempo de relaxação médio. Quando o valor de $\alpha = 0$, tem-se um processo de Debye, conforme mostrado na figura 10.

Figura 9 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole.



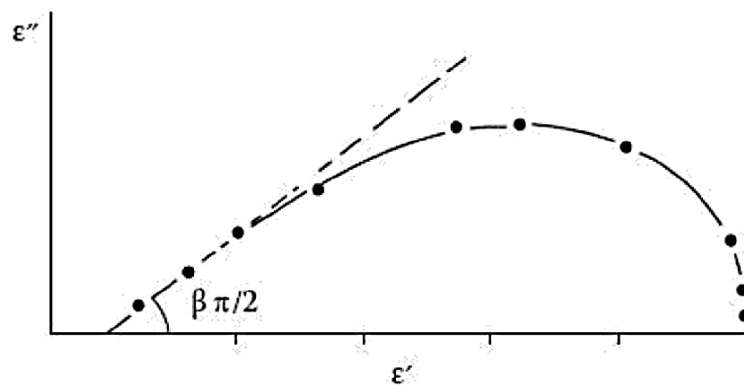
Fonte: RAJU, 2016.

Outro tipo de modificação da equação de Debye é a equação de Cole-Davidson, onde o termo $(1 + j\omega\tau)$ é elevado ao expoente β ($0 \leq \beta < 1$), conforme a equação 29.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^\beta}; \quad 0 \leq \beta < 1 \quad \text{eq. 29}$$

β é uma constante característica do material. A figura 11 apresenta um gráfico para materiais com uma resposta dielétrica do tipo Cole-Davidson, onde a perda dielétrica é assimétrica e a região de baixa frequência é proporcional a ω . O coeficiente angular da região de baixa frequência depende de β , portanto à medida que a frequência tende a zero, a curva limite assume a forma de um semicírculo com centro no eixo x, já para a frequência tendendo ao infinito, a região linear faz um ângulo de $\beta\pi/2$ com o eixo x (OLIVEIRA, 2008).

Figura 10– Plano complexo de ε^* de acordo com o modelo de Cole-Davidson.



Fonte: RAJU, 2016.

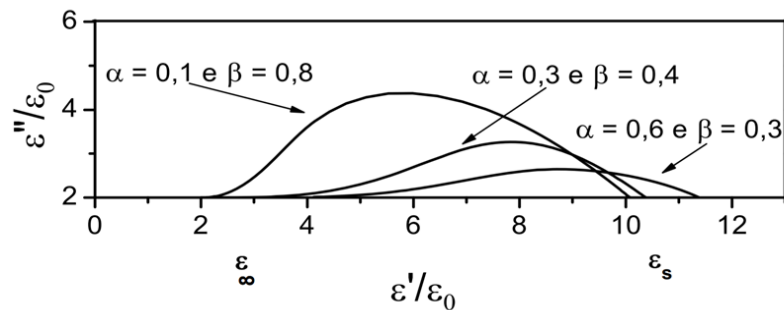
Outra proposta de modificação foi sugerida por Havriliak e Negami, que envolveu as equações Cole-Cole e Cole-Davidson. Uma vez que a equação empírica de Cole-Cole se aplica melhor nas baixas frequências, enquanto que o modelo de Davidson-Cole tem um melhor ajuste nas altas frequências. Portanto, combinando estas duas equações Havriliak e Negami propuseram uma equação empírica mais abrangente, descrita na equação 30.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau_{H-N})^{1-\alpha}]^\beta} \quad \text{eq. 30}$$

Onde, $(1 - \alpha)$ e β são as constantes definidas nas equações de Cole-Cole e Cole-Davidson, respectivamente. O expoente α produz o alargamento da curva de ε' enquanto que a constante β introduz a assimetria do pico na curva de ε'' . Quando $\alpha = 0$ e $\beta = 1$, obtém-se a função de Debye.

A função de Havriliak-Negami descreve as relaxações para sistemas mais complexos, cujo comportamento no plano complexo é linear a altas frequências e um arco circular em baixas frequências, figura 12.

Figura 11 - Semicírculo no plano de ε'' versus ε' ; onde $\varepsilon_\infty / \varepsilon_0 = 2$, $\varepsilon_s / \varepsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Havriliak-Negami



Fonte: TERUYA, 2008

Um ótimo ajuste é obtido através da equação de Havriliak-Negami para os resultados experimentais se α e β forem escolhidos adequadamente.

4 METODOLOGIA

4.1 Material

Para realização da pesquisa foram utilizados os seguintes reagentes, descritos na tabela 1.

Tabela 1– Reagentes utilizados na preparação dos géis e coacervados.

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	FABRICANTE
Laponita RD, P.A.		BYK aditivos & Instruments
Metanol, P.A.	CH ₃ OH	NEON
Cloreto de Cálcio, P.A.	CaCl ₂	NEON

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Para preparação dos coacervados foi utilizado o Polifosfato de Sódio de cadeia longa, sintetizado a partir do fosfato de sódio monobásico nas condições de temperatura de 700°C, tempo de aquecimento de 1 hora e taxa de aquecimento de 15°C/min, no laboratório do grupo de Polímeros e Nanoestruturas (GPaN) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Toledo, fornecido pelo professor Dr. Ricardo Schneider.

4.2 Obtenção dos coacervados

4.2.1 Sistema polyP-Ca²⁺

Os coacervados de Cálcio foram obtidos a partir das interações entre o polifosfato de sódio (NaPO₃)_n e o Cloreto de Cálcio CaCl₂.2H₂O nas concentrações apresentadas na tabela 2. É importante ressaltar que as concentrações de polyP descritas na tabela 2 são baseadas em concentração de fósforo presente no monômero do polyP.

Tabela 2 – Concentrações utilizadas para preparação dos coacervados polyP–Ca²⁺.

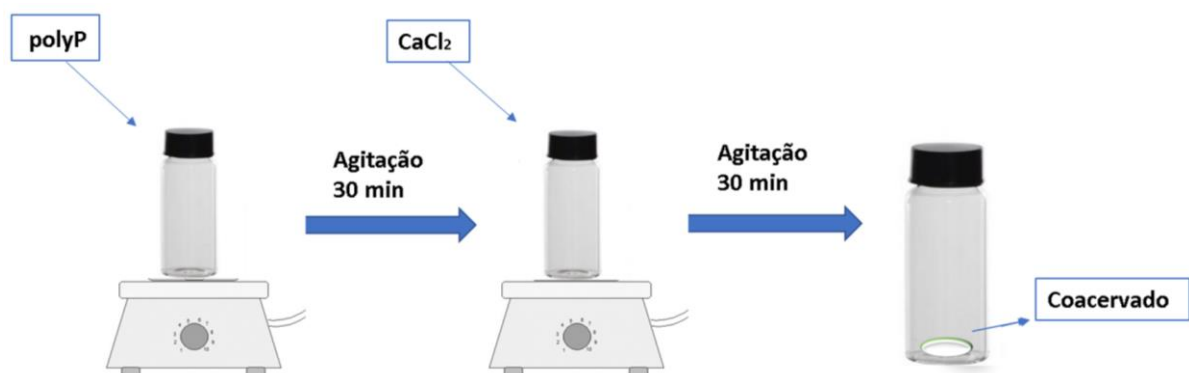
Amostras	polyP (mol/L)	CaCl ₂ (mol/L)
Varição de polyP		
polyP(1)-Ca ²⁺	0,1	0,3
polyP(2)-Ca ²⁺	0,2	0,3
polyP(3)-Ca ²⁺	0,3	0,3
Varição de CaCl₂		
polyP-Ca ²⁺ (1)	0,2	0,1

polyP-Ca ²⁺ (2)	0,2	0,3
polyP-Ca ²⁺ (3)	0,2	0,5

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

A obtenção dos coacervados se deu a partir da adição de uma solução de cloreto de cálcio na solução de polifosfato de sódio sob agitação magnética constante, conforme mostra o esquema na figura 13.

Figura 12 –Esquema ilustrativo do processo de preparação dos coacervados do sistema polyP-Ca²⁺



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

4.2.2 Sistema LRD-polyP-Ca²⁺

Para a obtenção dos coacervados LRD–polyP–Ca²⁺, foram preparados 27 sistemas usando um planejamento experimental do tipo fatorial 3³ variando as concentrações de cada componente, a fim de avaliar o comportamento dos sistemas em função dessa variação, como mostra a tabela 3. A partir disso, foram selecionados 7 sistemas levando em consideração as concentrações intermediárias dos componentes, conforme descrito na tabela 4.

Tabela 3 – Concentrações utilizadas na preparação dos 27 sistemas coacervados LRD–polyP–Ca²⁺.

Componentes	Concentrações
LRD %	1; 2 e 3
polyP (mol/L)	0,01; 0,05 e 0,1
CaCl ₂ (mol/L)	0,01; 0,05 e 0,1

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Tabela 4 - Sistemas LRD-polyP-Ca²⁺ selecionados para análises.

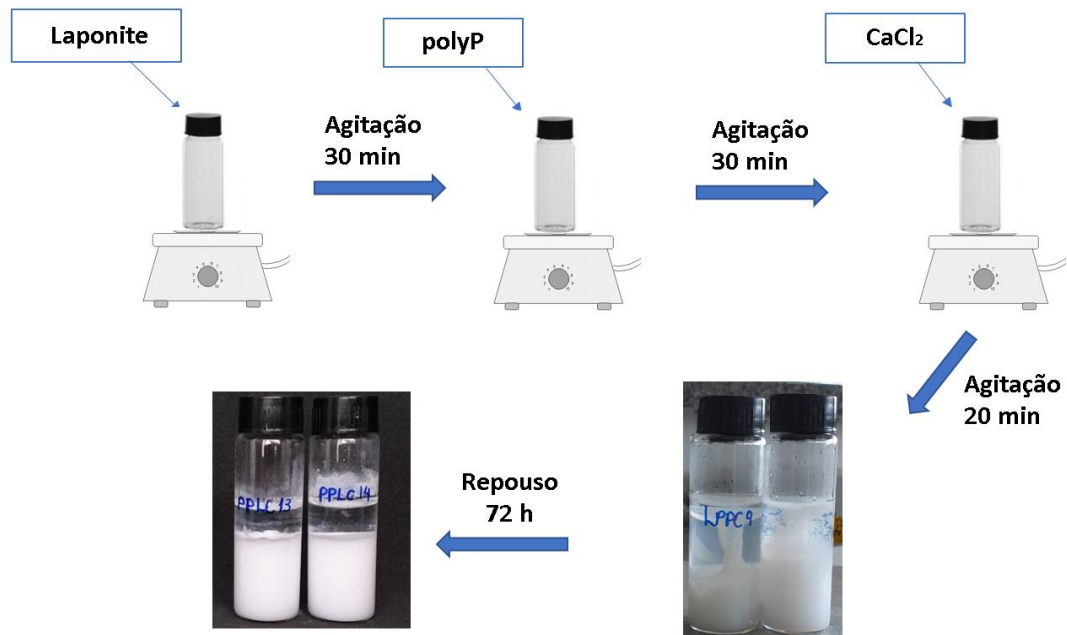
Amostras	LRD %	polyP (mol/L)	CaCl₂ (mol/L)
Variação de CaCl₂			
LRD-polyP-Ca ²⁺ (1)	2	0,05	0,01
LRD-polyP-Ca ²⁺ (2)	2	0,05	0,05
LRD-polyP-Ca ²⁺ (3)	2	0,05	0,1
Variação de Laponita			
LRD (1)-polyP-Ca ²⁺	1	0,05	0,05
LRD (2)-polyP-Ca ²⁺	2	0,05	0,05
LRD (3)-polyP-Ca ²⁺	3	0,05	0,05
Variação de polifosfato			
LRD-polyP(1)-Ca ²⁺	2	0,01	0,05
LRD-polyP(2)-Ca ²⁺	2	0,05	0,05
LRD-polyP(3)-Ca ²⁺	2	0,1	0,05

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Os coacervados foram obtidos a partir da interação entre Polifosfato de Sódio (NaPO₃)_n e Laponita, seguida da adição de uma solução de CaCl₂, para posterior formação de partículas coloidais.

Inicialmente preparou-se uma dispersão de Laponita, a qual foi submetida a agitação magnética por 30 minutos, para que suas partículas fossem totalmente dispersas. Em seguida, adicionou-se a solução de polifosfato de sódio e deixou sob agitação por 30 minutos, finalizando com adição rápida de uma solução de cloreto de cálcio em agitação constante durante 20 minutos, conforme mostra a figura 14.

Figura 13 – Esquema ilustrativo do processo de coacervação do sistema LRD-polyP na presença de íons de Ca^{2+} .



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

4.2.3 Sistema LRD-polyP- Ca^{2+} sob influência da razão de cargas biopolímero/nanopartícula

A fim de avaliar o comportamento dos sistemas através de um controle da razão de carga biopolímero/nanopartícula, fez-se necessário a projeção de um planejamento levando em consideração as cargas presentes em cada componente. Para isso projetou-se sistemas envolvendo uma razão de cargas [LRD]:[polyP] 1:0,5; 1:1 e 1:1,5, considerando as interações entre as cargas negativas do polyP com as cargas positivas das arestas da Laponita. Os sistemas foram preparados em duas concentrações de CaCl_2 envolvendo uma razão de carga [LRD]:[Ca^{2+}] 1:1 e 1:10, essa razão de carga foi projetada considerando as interações entre as cargas positivas do cálcio e as cargas negativas presentes na face da Laponita. Os sistemas também foram avaliados na ausência de polifosfato de sódio.

Os sistemas foram preparados seguindo a metodologia descrita na seção 4.2.2. Para análise dos resultados, foram selecionados 16 sistemas levando em consideração a variação de Laponita, polifosfato e cálcio, conforme destacado na tabela 5.

Tabela 5 – Composições definidas para preparação dos sistemas LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺ numa razão de cargas LRD/polyP (1:0,5), (1:1) e (1:1,5). Para força iônica, a razão de cargas LRD/Ca²⁺ foi 1:1(gel) e 1:10 (coacervados).

Amostras/razão [LRD]:[polyP]	LRD%	polyP (mol/L)	CaCl ₂ (mol/L)	
			Gel	Coacervado
LRD1-Ca ²⁺	1	-	5 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻²
LRD1-polyP-Ca ²⁺ (1:0,5)	1	0,05	5 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻²
LRD1-polyP-Ca ²⁺ (1:1)	1	0,1	5 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻²
LRD1-polyP-Ca ²⁺ (1:1,5)	1	0,15	5 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻²
LRD2-Ca ²⁺	2	-	1 x 10 ⁻²	1 x 10 ⁻¹
LRD2-polyP-Ca ²⁺ (1:0,5)	2	0,1	1 x 10 ⁻²	1 x 10 ⁻¹
LRD2-polyP-Ca ²⁺ (1:1)	2	0,2	1 x 10 ⁻²	1 x 10 ⁻¹
LRD2-polyP-Ca ²⁺ (1:1,5)	2	0,3	1 x 10 ⁻²	1 x 10 ⁻¹

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

4.2.4 Sistema LRD-polyP-Metanol

Os sistemas LRD-polyP-Metanol foram obtidos através da adição de diferentes volumes de metanol sob agitação constante ao sistema LRD-polyP. Foram preparadas cinco amostras variando as concentrações de metanol, conforme descrito na tabela 6.

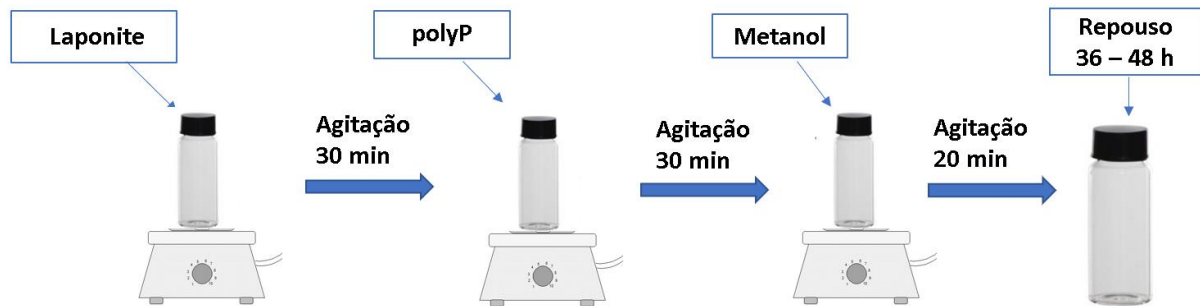
Tabela 6 – Concentrações estabelecidas para preparação dos coacervados LRD-polyP-Met

Amostras	LRD (%)	polyP (mol/L)	CH ₃ OH (%)
LRD-polyP-Met(1)	1,5	0,2	4,25
LRD-polyP-Met(2)	1,5	0,2	11,8
LRD-polyP-Met(3)	1,5	0,2	18,2
LRD-polyP-Met(4)	1,5	0,2	23,7
LRD-polyP-Met(5)	1,5	0,2	30,8

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

No processo de preparo dos coacervados, foi feita inicialmente uma dispersão da Laponita sob agitação magnética por 30 minutos, seguida da adição de uma solução de polifosfato de sódio sob agitação por mais 10 minutos. Por último fez-se uma adição lenta de diferentes volumes de metanol sob agitação constante, conforme mostra a figura 15.

Figura 14 – Esquema ilustrativo do processo de coacervação do sistema LRD-polyP na presença do solvente metanol.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

4.3 Determinação do tamanho médio da cadeia polimérica de polyP

O tamanho médio de cadeia do polifosfato de sódio utilizado na preparação dos géis e coacervados, foi determinado através de uma metodologia baseada na proposta de Gustavson e Larsson (1951).

Para realização da titulação dissolveu-se 200 mg do polímero em 10 mL de água deionizada. A solução de polyP foi acidificada utilizando 0,1M de HCl, a fim de obter um pH = 3. Em seguida iniciou-se a titulação com uma solução de 0,1 M de NaOH até o pH da solução se apresentar entre dois pontos de inflexão: pH = 4,5, atribuído aos grupos OH⁻ ácido fraco presentes nas extremidades da cadeia de polyP e pH = 9,0, referentes aos grupos OH⁻ ácido forte presentes no meio da cadeia. Essa diferença de força entre os grupos OH⁻ se torna uma base para determinação da massa molar pelo método do grupo final (SAMUELSON; 1944). Feito isso, o grau de polimerização (Dp) pode ser determinado com base na seguinte equação:

$$n = \frac{M}{102} \quad \text{Eq. 31}$$

Onde M corresponde a massa molar média do polifosfato, calculada a partir do volume de NaOH gasto na titulação para cada ponto de inflexão e 102 a massa molar do monômero.

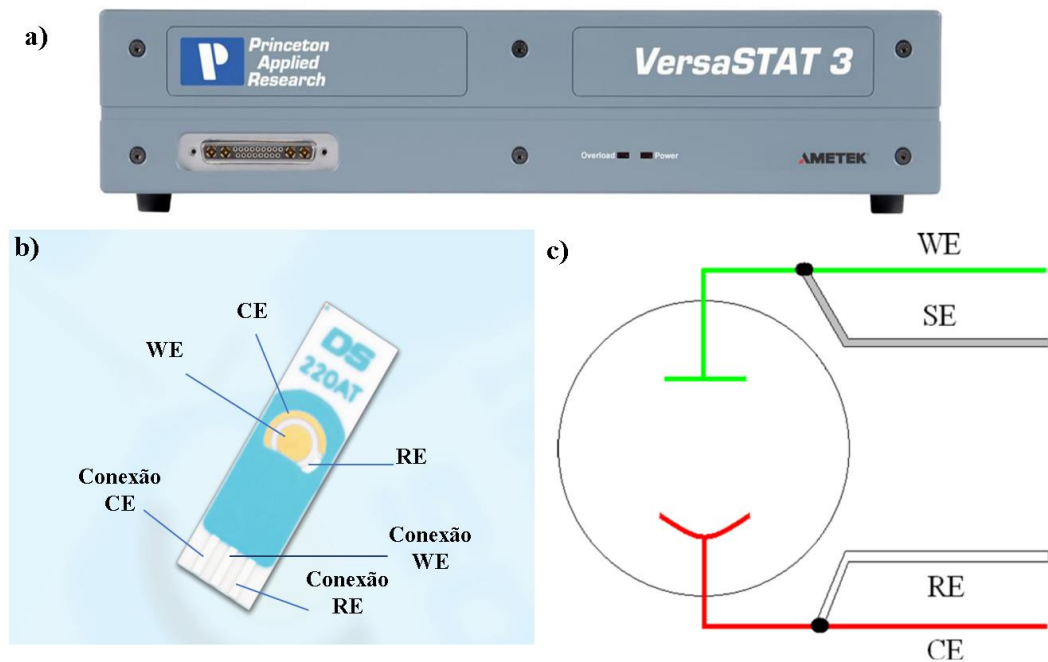
4.4 Análises

4.4.1 Análise por espectroscopia de relaxação dielétrica

As medidas de relaxação dielétrica dos coacervados foram realizadas em um potenciostato AMETEK VersaSTAT3, figura 16 (a), numa faixa de frequência variável entre 10⁻¹ e 10⁵ Hz, com amplitude de potencial elétrico de 10mV. O eletrodo utilizado foi DropSens DRP-220AT da Metrohm, impresso com ouro nos eletrodos de trabalho e contra-eletrodo, e

prata no eletrodo de referência, figura 16 (b). Para estes experimentos foi utilizada uma configuração de dois eletrodos, onde foi utilizado em curto-circuito o eletrodo de trabalho (WE) com o eletrodo sensor (SE), enquanto o eletrodo de referência esteve em curto-circuito com o contra eletrodo (CE), conforme descrito no VersaSTAT 3 Hardware Manual, figura 16 (c). As análises ocorreram no Laboratório do Grupo de Físico-química de Materiais - PCMLab da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Figura 15 – Equipamentos usados nas análises de espectroscopia de impedância: (a) potenciostato VersaSTAT 3 e (b) Eletrodo dropsen, (c) Esquema de conexão de dois eletrodos.



Fonte: adaptado de DROPSENS; VersaSTAT (2022).

Os dados foram processados através da impedância complexa (Z^*) e funções relacionadas a permissividade complexa (ϵ^*) e a condutividade complexa (σ^*), conforme as equações:

$$Z^* = Z' - jZ'' = 1 / (j\omega C_0 \epsilon^*)$$

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

$$\sigma^* = j\omega \epsilon_0 \epsilon^*$$

Onde os sobrescritos ' e '' representam as partes reais e imaginárias de cada função; $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular; C_0 é a capacitância geométrica e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Essas relações oferecem amplo escopo para uma análise gráfica dos vários parâmetros sob diferentes condições de frequência.

A parte imaginária da permissividade ϵ'' foi ajustada através da equação de Havriliak-Negami (HN) e do termo de condutividade universal ($A\omega^{-s}$) associado a condutividade dc , que

foi utilizado para descrever a parte linear do gráfico (HAVRILIAK; NEGAMI, 1967; JONSCHER, 1977), equação 32.

$$\varepsilon''(\omega) = \left(\frac{\sigma_{dc}}{(8,854 \times 10^{-16} \times \omega)} + \frac{A \times \omega^{s-1}}{8,854 \times 10^{-16}} \right) + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varepsilon'(\beta_i \varnothing_i)}{[1 + 2(\omega \tau_{0i})^{1-\alpha_i} \sin(0,5\pi \alpha_i)]^{\frac{\beta_i}{2}}} \quad \text{Eq. 32}$$

Onde:

$$\varnothing_i = \tan^{-1} \left(\frac{(\omega \tau_{0i})^{1-\alpha_i} \cos(0,5\pi \alpha_i)}{[1 + (\omega \tau_{0i})^{1-\alpha_i} \sin(0,5\pi \alpha_i)]} \right) \quad \text{Eq. 33}$$

Onde, A e s ($0 < s < 1$) são constantes, $\Delta \varepsilon'$ é a contribuição para a parte real da função de permissividade de cada mecanismo de relaxamento, ω é a frequência angular, α e β são os parâmetros de ajuste que se referem ao alargamento simétrico e assimétrico da função de relaxação para cada mecanismo. O tempo de relaxação característico “ τ_{0i} ” está relacionado ao tempo de relaxação τ_{max} , onde $\tau_{max} = 1 / f_{max}$, e f_{max} é a frequência na perda dielétrica máxima para cada mecanismo.

4.4.2 Medidas reológicas

Para realização das medidas reológicas dos géis e dos coacervados foi utilizado um reômetro Haake Mars da Thermo, acoplado a um controlador de temperatura do tipo DC50, e um sensor do tipo cone-placa de modelo C20/2Ti.

Inicialmente foi realizada uma varredura de tensão entre 0,1 a 1000 Pa, com uma frequência de 1 Hz e um pré-cisalhamento durante 120 segundos. Após um repouso de 120 segundos, foram coletados 40 pontos. Em seguida, a amostra foi deixada em repouso por 120 segundos e foi feita uma varredura de frequência entre 0,1 a 100 Hz, utilizando o valor de tensão de 10 Pa obtido na região viscoelástica linear, proveniente da varredura de tensão. Foram coletados 9 pontos por década.

As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Petróleo – LAPET da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Análise termogravimétrica (TG) e a Análise térmica diferencial (DTA) foram utilizadas para avaliar a composição dos géis e coacervados. As medidas foram realizadas na

faixa de temperatura entre 20 – 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de ar comprimido. Para realização das medidas foram utilizadas amostras úmidas.

O equipamento empregado consistiu numa termobalança DTG-60H, da marca Shimadzu.

4.4.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica baseada na absorção de ondas eletromagnéticas devido a vibrações de ligações e grupamentos químicos que ocorrem em frequências específicas do comprimento de onda da luz.

Para investigar a influência da estequiometria de cargas LRD/polyP em diferentes forças iônicas, foi realizada a análise de FTIR das amostras de LRD-polyP-Ca²⁺ numa faixa espectral de 4000 cm⁻¹ à 550 cm⁻¹, com 32 varreduras em uma resolução de número de onda de 4 cm⁻¹. As amostras foram liofilizadas e armazenadas em temperatura ambiente para posterior análise.

Essas análises foram realizadas no laboratório de compostos híbridos, interfaces e coloides (CHICO) da Universidade Federal de Pernambuco.

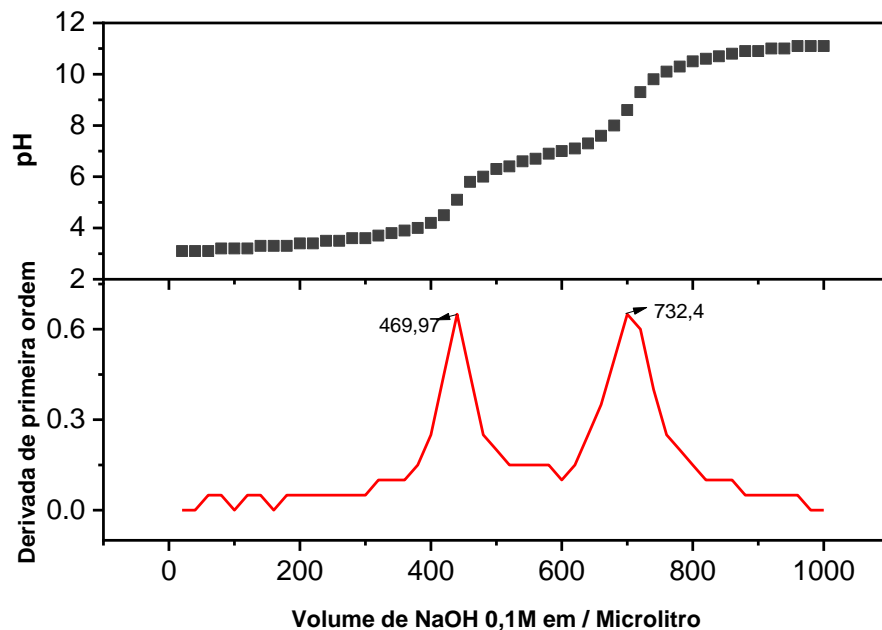
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Tamanho da cadeia polimérica

As cadeias poliméricas de polifosfato mostram características distintas para os grupos hidroxilas presentes em sua estrutura. Os grupos OH- encontrados nas extremidades são considerados ácidos fracos, enquanto que os grupos OH- presentes no meio da cadeia são ácidos fortes. Essa diferença de força entre os grupos OH- é a base para determinação da massa molar do polifosfato (GUSTAVSON; LARSSON, 1951).

O tamanho médio da cadeia do polyP foi determinado através da análise da titulação desenvolvida com base na metodologia de Gustavson e Larsson (1951). A figura 17 mostra o comportamento do pH em função do volume de NaOH, onde é possível observar dois pontos de inflexão, sendo o primeiro ponto em pH = 4,5 atribuído aos grupos ácido fraco e o segundo em pH = 9,0 referentes aos grupos ácido forte.

Figura 16 – Comportamento do pH da solução de polifosfato em função do volume de NaOH.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

A partir do volume gasto de NaOH nos dois pontos de inflexão foi possível calcular o valor da massa molar da cadeia de polyP, e posteriormente dividi-la pela massa molar de um monômero para encontrar o grau de polimerização n , cujo valor foi igual a 146, indicando que em média existe essa quantidade de unidades de fosfatos interligados formando a cadeia polimérica, conforme mostra o cálculo a seguir:

$$n = \frac{14.869,8 \text{ g.mol}^{-1}}{102 \text{ g.mol}^{-1}} = 146$$

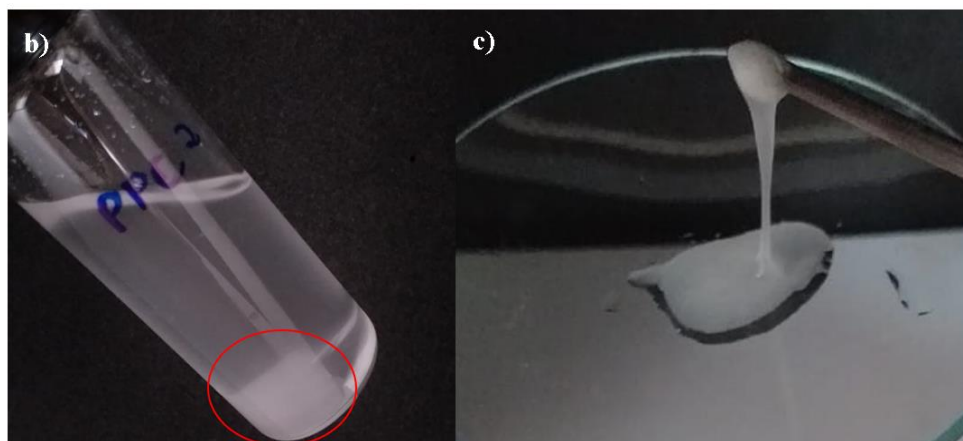
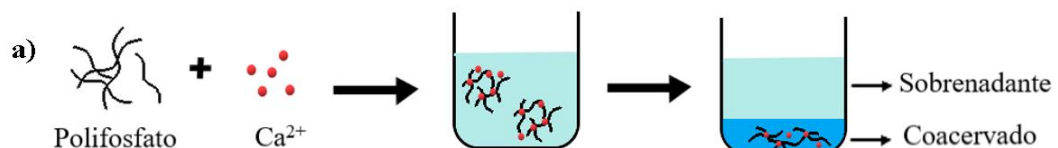
De acordo com Corbridge (2013), as cadeias poliméricas que apresentam um grau de polimerização entre 10 e 50 são considerados compostos de cadeias intermediárias, os fosfatos altamente poliméricos com $n > 50$ são considerados polifosfatos de cadeia longa. Esses polímeros com grau de polimerização elevado são obtidos em laboratório. Portanto, o valor de n obtido para o material em estudo corrobora com o grau de polimerização estimado na literatura para polifosfatos de cadeia longa sintetizados em laboratório. De acordo com Motta *et al.*, (2020) é desejável utilizar polyP de tamanho de cadeia longa pois estes promovem interações atrativas entre discos de Laponita, formando clusters maiores, que neste trabalho foram utilizados como *building blocks* para formação de novos materiais.

5.2 Observações visuais dos sistemas coacervados

5.2.1 Sistema de coacervado polyP-Ca²⁺

O processo de formação dos coacervados se deu através da mistura das soluções de polifosfato de sódio com cloreto de cálcio, isto é, coacervação simples. Neste processo, foi observada a separação de fases imediata durante a adição da solução de cloreto de cálcio na solução de polifosfato, conforme mostra a figura 18.

Figura 17 – Esquema representando a interação das cadeias de polyP na presença de Ca²⁺ (a). Imagem evidenciando o resultado observado experimentalmente após adição dos íons de Ca²⁺ à solução de polyP (b) e (c).

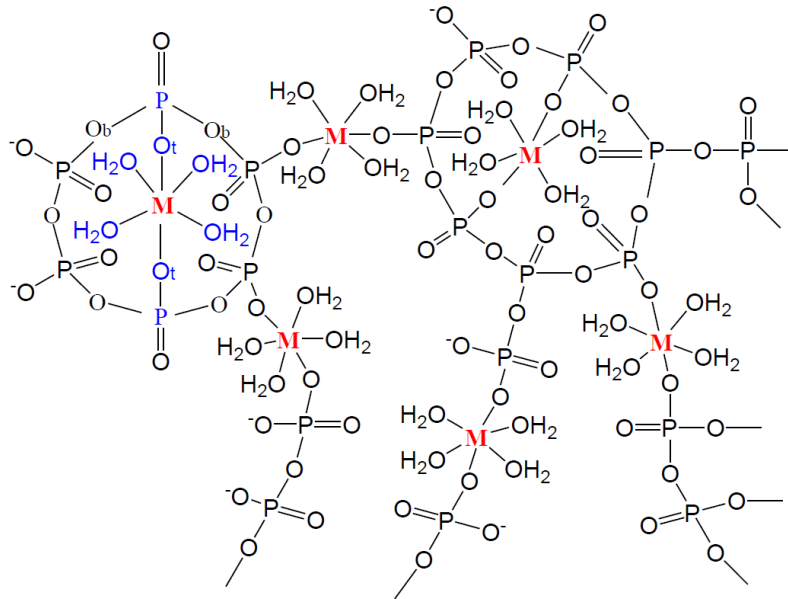


Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Os íons de Ca^{2+} levam à desestabilização do sistema induzindo o aparecimento de sedimentos semelhantes a fios que se agregam formando um precipitado (MULLER *et al.*, 2018). Esse precipitado, contém água inserida entre as cadeias de polifosfato ligadas ao cálcio, o que resulta numa estrutura supramolecular coacervada. De acordo com Franco (2011), os íons metálicos ocupam dois sítios de coordenação importantes no sistema coloidal de polifosfato, conforme a figura 19. O primeiro sítio corresponde a sítios semelhantes a gaiolas, formados pelas cadeias de polifosfato, nesta região os íons encontram-se fortemente coordenados aos oxigênios terminais das cadeias poliméricas, onde há uma baixa desordem estrutural. Já o aumento na concentração de cálcio provoca saturação dos sítios localizados no interior das gaiolas polifosfáticas, conseqüentemente os íons metálicos passam a ocupar os sítios externos às gaiolas, possibilitando a ocorrência de ligações entre as cadeias de polifosfato caracterizando o processo de coacervação.

Neste trabalho observou-se a formação do precipitado numa razão de concentração de $[\text{P}]/[\text{Ca}] < 0,5$ e $0,5 < [\text{P}]/[\text{Ca}] \leq 2$. De acordo com os resultados obtidos por Masson *et al.*, 1997, foi possível observar dois comportamentos distintos conforme a variação da concentração P/Ca^{2+} . Para uma razão de concentração de $0,5 < [\text{P}]/[\text{Ca}] < 2$, eles observaram a formação de géis. Enquanto que para uma razão de concentração de $[\text{P}]/[\text{Ca}] < 0,5$ e $2,5 \leq [\text{P}]/[\text{Ca}] \leq 6,0$, houve a formação de um precipitado. Nota-se que a razão de concentração em que formou precipitado, abordado neste trabalho, se assemelha à razão $[\text{P}]/[\text{Ca}]$ em que formou gel abordada por Masson *et al.*, 1997. Neste caso é importante levar em consideração o tamanho da cadeia polimérica usada na preparação dos géis e coacervados, visto que quanto maior o tamanho da cadeia polimérica maior será a quantidade de sítios de coordenação disponíveis para interagir com os cátions.

Figura 18 – Íons metálicos (M^{2+}) coordenados no interior e exterior das gaiolas formadas pelas cadeias de polifosfato.

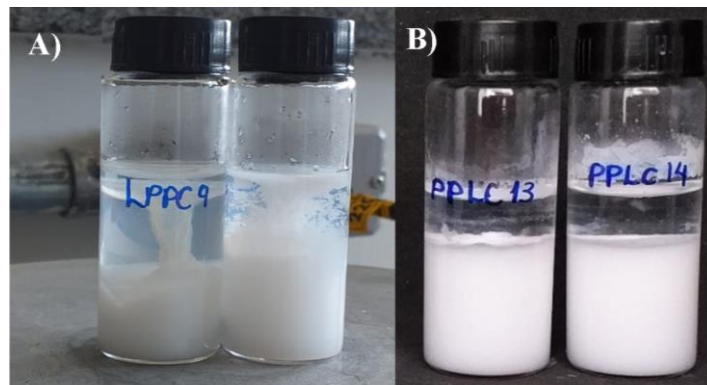


Fonte: Franco (2008)

5.2.2 Sistema de coacervado LRD-polyp- Ca^{2+}

A formação dos coacervados ocorre pela mistura de uma solução de cloreto de cálcio no sistema LRD-polyP. A presença de íons de Ca^{2+} no sistema promove uma intensa turvação seguida da formação de um precipitado de aspecto esbranquiçado. Uma fase densa é formada, nesta fase estão presentes moléculas de água que resultam numa estrutura supramolecular coacervada figura 20- (a). Em 24 horas de repouso observa-se a separação de fase, constituída por um sobrenadante pouco denso e hialino, e uma fase densa rica em partículas coloidais, de característica esbranquiçada que corresponde ao coacervado após 48 horas figura 20- (b).

Figura 19 – Imagem evidenciando o resultado observado experimentalmente para o sistema LRD-polyP- Ca^{2+} para LRD 2%, $C_{polyP} = 0,05$ mol/L e $C_{Ca^{2+}} = 0,05$ e 0,1 mol/L (a) no instante em que foi adicionado o Ca^{2+} e (b) após 48 horas da preparação.

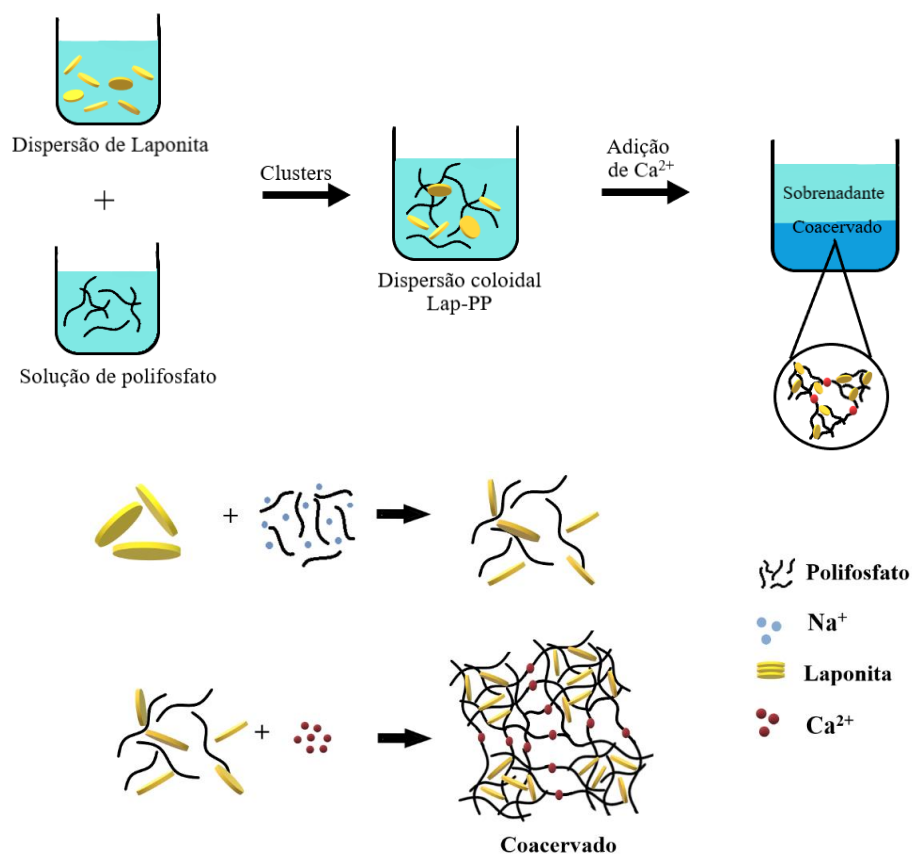


Fonte: elaborado pelo autor, 2022.

Na etapa de formação dos coacervados, nota-se que a coacervação ocorre imediatamente quando os íons de Ca^{2+} são adicionados à dispersão contendo clusters de LRD-polyP. É importante ressaltar que inicialmente a LRD e o polyP interagem através da adsorção de ânions fosfatos nas arestas da argila, por meio da troca iônica com os grupos hidroxilas (SARIER; ONDER; ERSOY, 2010). Motta *et al.*, (2020) observou que o polyP de cadeia longa é capaz de formar pontes entre duas ou mais partículas de argila induzindo a formação de clusters nanométricos.

Interações entre os íons metálicos e o polifosfato foram estudadas por Franco (2008), o qual descreveu que esses íons metálicos se ligam fortemente aos oxigênios terminais das cadeias de polifosfato, promovendo uma interligação entre duas cadeias polifosfáticas adjacentes. Com isso, sugere-se que o cálcio possa atuar fazendo *crosslinking* entre os clusters LRD-polyP, favorecendo a aproximação entre esses clusters e levando a formação do coacervado, conforme mostra o esquema na figura 21. Esse comportamento corrobora com os estudos de Sheikhi *et al.*, (2018), que observaram a formação de agregados induzidos pelos íons de cálcio nas partículas intercaladas de Laponita/gelatina, resultando na formação de coacervados.

Figura 20 – Esquema representando a interação entre os clusters de LRD-polyP na presença de Ca^{2+} .



Fonte: elaborado pelo autor, 2022.

5.2.2.1 Efeito da razão de cargas LRD/polyP na formação de géis e coacervados

O comportamento dos sistemas LRD-polyP-Ca²⁺ foi avaliado através da razão de carga LRD/polyP e LRD/Ca²⁺, levando em consideração as cargas presentes em cada componente.

Para isso, foi estimada a carga líquida face-aresta das dispersões de Laponita à 2% através das informações específicas para um nanodisco de Laponita, o qual possui dimensões de 25 nm de diâmetro e 0,92 nm de espessura (MOURCHID *et al.*, 1995), densidade $2,65 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ (LAPASIN *et al.*, 2017) e uma estimativa de 70 cargas de elétrons presentes nas arestas (CUMMINS, 2007). Através dessas informações obteve-se um resultado de aproximadamente $1 \cdot 10^{-1}$ e $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ de cargas positivas para 1 e 2% de Laponita, respectivamente. A partir dessa concentração de cargas de Laponita, projetou-se sistemas envolvendo uma razão de cargas [LRD]:[polyP] 1:0;1:0,5; 1:1 e 1:1,5. Os sistemas foram preparados em dois níveis de CaCl₂ envolvendo uma razão de carga [LRD]:[Ca²⁺] 1:1 para obtenção de um sistema aprisionado semelhante a um gel e 1:10 para obtenção de coacervados, conforme mostra a figura 22.

Figura 21 – Sistema LRD-polyP-Ca²⁺ (1:1), para $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,01$ e $0,1 \text{ M}$, da esquerda para direita respectivamente.



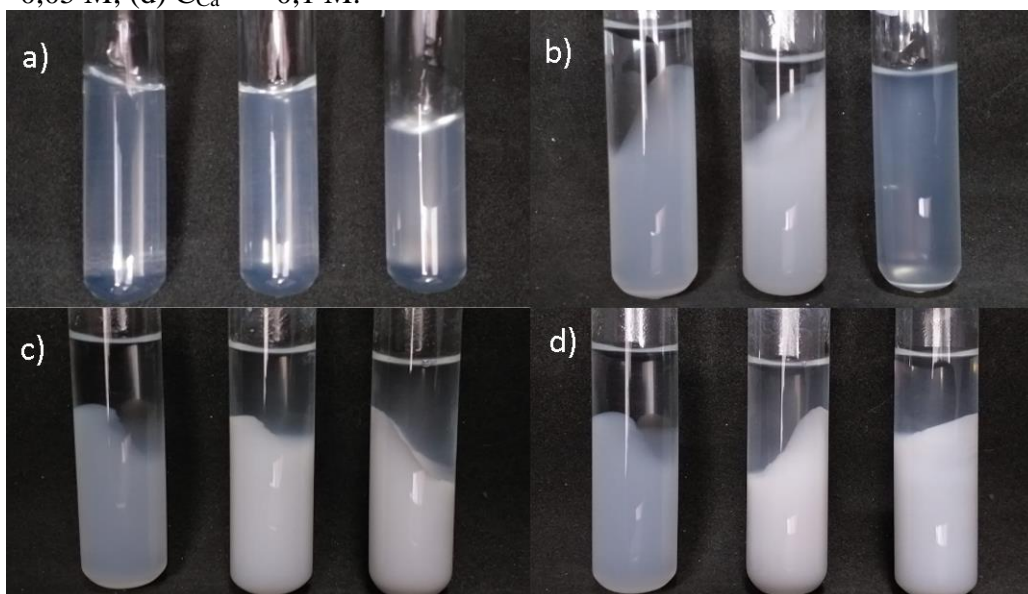
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

A figura 22 mostra o comportamento dos sistemas em diferentes razões de carga LRD/Ca²⁺, onde é possível observar a influência dos íons de Ca²⁺ na estabilidade coloidal.

5.2.2.2 Efeito da concentração de cálcio e polyP na formação de géis e coacervados

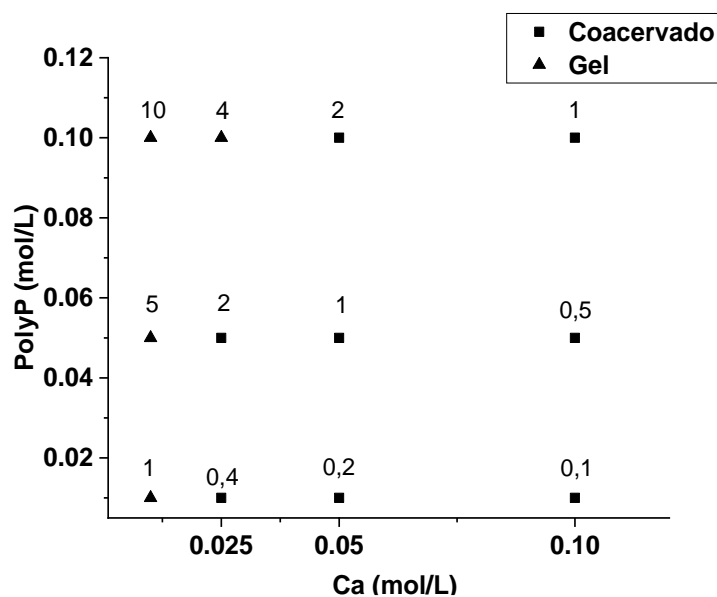
As figuras 23 e 24 mostram o comportamento visual e o respectivo diagrama de fases do sistema LRD-polyP-Ca²⁺ em diferentes concentrações de polyP e cloreto de cálcio, para ensaios utilizando Laponita 2%. Diferenças na turbidez e na estabilidade coloidal dos sistemas podem ser observadas à medida que se aumenta a força iônica e a concentração de polyP.

Figura 22 – Sistema LRD-polyP-Ca²⁺ para LRD 2%, C_{polyP}= 0,01, 0,05 e 0,1 M da esquerda para direita, sob diferentes concentrações de CaCl₂ (a) C_{Ca²⁺} = 0,01 M; (b) C_{Ca²⁺} = 0,025 M; (c) C_{Ca²⁺} = 0,05 M; (d) C_{Ca²⁺} = 0,1 M.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Figura 23 – Diagrama de fases para os sistemas LRD-polyP-Ca²⁺, com Laponita 2%, e suas respectivas razões molares P/Ca²⁺.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

O aumento da concentração de CaCl₂ na dispersão LRD-polyP leva a mudanças na estabilidade coloidal dos sistemas. Para maiores concentrações de Ca²⁺, observou-se maior turbidez, indicando um aumento na densidade de partículas coloidais. Também foi observado que os sistemas com concentração de Ca²⁺ (0,01 mol. L⁻¹) demonstraram um comportamento semelhante a um gel, o qual não flui após inversão. Para maiores concentrações de Ca²⁺ (0,025; 0,05 e 0,1 mol. L⁻¹) a separação de fases foi bem nítida em quase todas as amostras, figuras 23

(b, c e d), exceto para a amostra contendo $C_{Ca^{2+}} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ e $C_{polyP} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, figura 23- (b), mostrando que essa concentração de Ca^{2+} foi insuficiente para promover a separação de fases no sistema com maior concentração de polyP. Essa mudança de estabilidade com o aumento do cálcio, pode ser compreendida como uma modificação no comportamento dos clusters, visto que o aumento do Ca^{2+} favorece a formação de pontos de reticulação do sistema.

O processo de floculação para os sistemas envolvendo apenas Laponita e Ca^{2+} já é bem reportado na literatura. As interações entre os íons de Ca^{2+} e a Laponita ocorrem entre as faces negativas da argila, cuja a presença dos íons de cálcio (Ca^{2+}) provoca uma heterogeneidade de cargas na sua superfície (KEREN *et al.*, 1988), e, portanto, comprime a dupla camada elétrica das partículas, resultando na diminuição da repulsão eletrostática interpartícula (face-face). No entanto, é importante ressaltar que para os sistemas LRD-polyP- Ca^{2+} , o cálcio irá interagir com os clusters LRD-polyP.

As interações LRD-polyP foram estudadas por Motta *et al.*, (2020), a qual mostra a função de agregação do polyP em dispersões de Laponita, cujo o tamanho de cadeia do polímero influencia nas interações entre as partículas de argila. Propõe-se que polifosfatos de cadeia curta se liguem nas arestas de uma partícula de Laponita favorecendo o aumento da estabilidade coloidal, mas eventualmente criando pontes entre partículas vizinhas, enquanto que o polifosfato de cadeia longa é capaz de formar pontes entre duas ou mais partículas. O resultado dessas interações é a formação de um clusters carregados negativamente, formando um vidro de Wigner, similar a um gel, mas dominado por interações repulsivas, levando ao aprisionamento da fase líquida.

Visto que o polyP usado nos sistemas LRD-polyP- Ca^{2+} é de cadeia longa, conforme abordado na seção 5.1, compreende-se que eles estejam adsorvidos nas arestas das camadas de silicato, substituindo grupos estruturais OH por troca de ligante e aumentando a densidade de cargas negativas nas arestas (LAGALY; ZIESMER 2003).

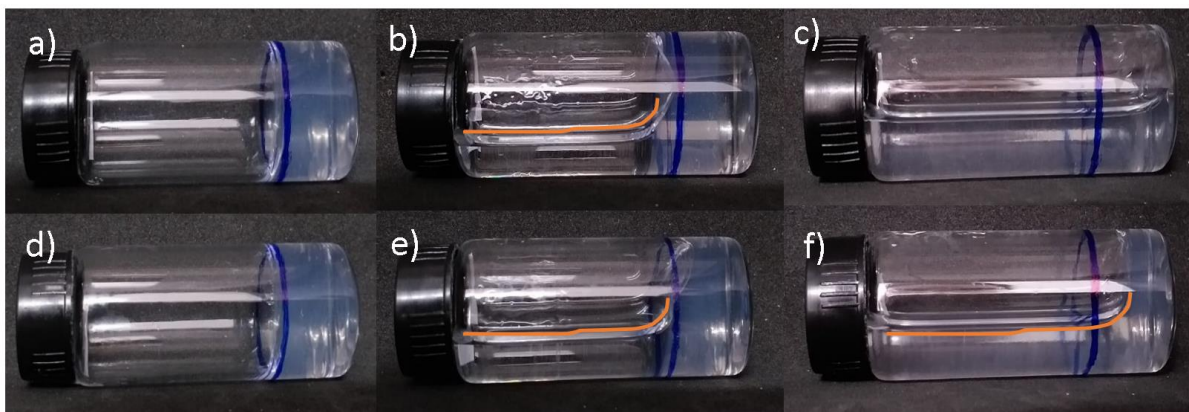
Em dispersões com alto teor de argila e alta densidade de carga negativa nas arestas das partículas, uma forte repulsão entre as faces pode ocorrer, forçando as partículas na orientação paralela (MOURCHID *et al.*, 1995). Esta orientação promove a coagulação aresta (-)/ aresta(-) (PIERRE; CHIM, 1996) e necessita de concentrações de sal mais baixas do que a coagulação face (-)/ face(-) (LAGALY; ZIESMER 2003). Por outro lado, Penner e Lagaly (2001) ressaltam que a alta densidade de carga presente na borda após adsorção dos ânions difosfato tetravalente, impede a coagulação até o limite de solubilidade desse sal. Para as amostras LRD-polyP- Ca^{2+} observou-se que as dispersões com alto teor de polyP precisaram de mais concentração de $CaCl_2$ para que houvesse a separação de fases. Portanto, compreende-se que a adsorção de polyP nas

arestas da Laponita aumenta a estabilidade da dispersão de modo que as forças repulsivas entre as faces permanecem praticamente inalteradas.

A fim de comparar os sistemas LRD-polyP e LRD-polyP-Ca²⁺, letra (a) e (d) da figura 25, respectivamente, e determinar as interações dominantes presentes nos sistemas LRD-polyP-Ca²⁺ em que formou um estado aprisionado, foi feito um experimento de diluição com base no trabalho de Ruzicka *et al.*, (2010). Esta propõe que se caso a interação que forma o estado aprisionado for ocasionada por atração, a presença da água não afetará o sistema, porque as ligações na Laponita possuem forte natureza eletrostática, dificultando sua ruptura. Entretanto, se o estado aprisionado é estabilizado por repulsão, a presença da água adicionada permite um rearranjo dos clusters LRD-polyP para uma distância maior.

Na figura 25, o experimento de diluição é ilustrado para os sistemas com mesma concentração de Laponita 2 % e polifosfato 0,1M, com e sem a presença de cloreto de cálcio 0,01M (LRD-polyP-Ca²⁺ e LRD-polyP, respetivamente). Foi adicionada uma quantidade de água, com o mesmo volume da amostra, ao estado aprisionado, figura 25 (b) e (e). Após 72 horas da adição da água, o estado aprisionado da amostra LRD-polyP já havia fluidizado, letra (c). Já a amostra LRD-polyP-Ca²⁺ não fluidizou totalmente, sendo necessário agitar manualmente para que fluidizasse por completo, letra (f).

Figura 24 – Experimento de diluição em LRD-polyP (primeira linha) e LRD-polyP-Ca²⁺ (segunda linha). (a) e (d) estado aprisionado, $36 \leq t_w \leq 48h$; (b) e (e) adição de água com o mesmo volume que a amostra; (c) e (f) Amostra fluidizada após 72h de adição da água.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

A partir do experimento realizado observou-se que a amostra LRD-polyP consiste em um vidro de Wigner, podendo compreender que as interações LRD-polyP levam à formação de um sistema aprisionado, cuja presença do polifosfato altera a viscosidade das dispersões de argila, indicando que as interações entre partículas estão sendo formadas. A presença do cálcio provocou um aumento na viscosidade do sistema, de modo que este ficou mais resistente a

solubilização, podendo ser considerado um gel fraco, que será abordado durante os resultados como gel.

5.2.3 Sistema LRD-polyP- Metanol

O processo de coacervação a partir da adição do metanol ($4,25\% \leq x \leq 30,8\%$) ao sistema LRD-polyP em concentrações fixas de Laponita e polifosfato, não foi observado. Obteve-se um sistema de fase única sem a presença de sobrenadante, figura 26.

Figura 25 – Sistemas LRD-polyP-CH₃OH em diferentes concentrações de metanol: 4,25; 11,8; 18,2; 23,7 e 30,8%.

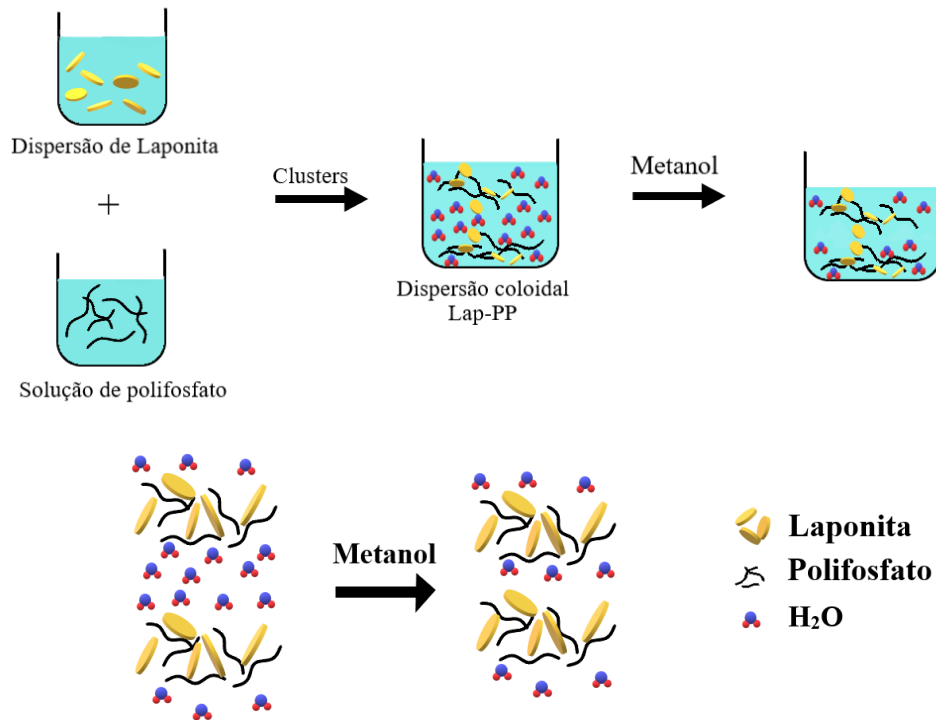


Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

A formação do coacervado a partir da adição de um antissolvente em uma solução de polifosfato de sódio foi abordada na literatura por Franco *et al.*, (2016). Esses autores relataram que após adição do metanol à solução de polifosfato de sódio ocorre uma separação da fase líquido-líquido e conseqüentemente a formação de uma fase densa, correspondente ao coacervado. O processo de coacervação ocorre devido a redução da constante dielétrica (ϵ) da solução aquosa ($\epsilon_{\text{água}} = 80,4$), através da adição de um solvente de baixo peso molecular ($\epsilon_{\text{metanol}} = 32,3$), que por sua vez leva à desestabilização do sistema aquoso e à diminuição da repulsão eletrostática, favorecendo a aproximação e melhores interações entre cadeias polifosfáticas. Embora os resultados das medidas elétricas reforcem essa ideia de desidratação, a adição do metanol não foi suficiente para promover a coacervação.

Nesse sentido, é plausível inferir que a adição do metanol à dispersão LRD-polyP leva a diminuição da constante dielétrica da solução e a desestabilização do sistema sem que haja formação dos coacervados. Assim como no sistema polyP-CH₃OH proposto por Franco *et al.*, (2016), antes da adição do metanol os clusters de LRD-polyP podem estar suficientemente distantes devido a presença de uma maior quantidade de moléculas de água. Porém, com a diminuição da constante dielétrica, ocorre uma aproximação entre os clusters, embora não seja capaz de promover a separação de fases, conforme apresentado na figura 27.

Figura 26 - Esquema representando a interação entre os clusters de LRD-polyP na presença de metanol.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

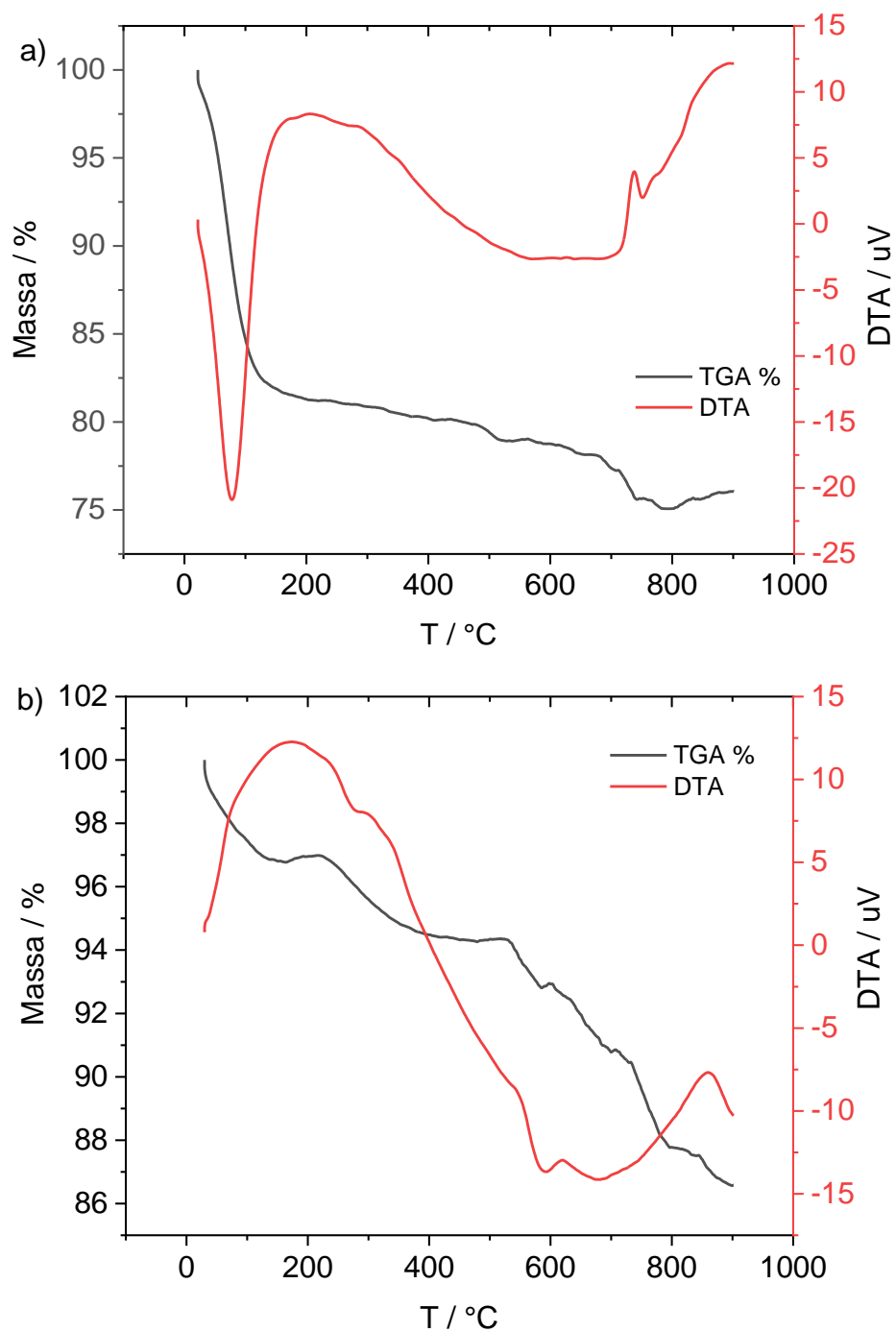
5.3 Análise Termogravimétrica (Tg/Dta)

A análise termogravimétrica dos coacervados foi empregada para determinar com melhor precisão a massa de água envolvida nas amostras e avaliar a estrutura desses sistemas. Nas figuras 28 (a) e (b) estão representadas as curvas térmicas diferenciais e termogravimétricas dos respectivos precursores secos de Laponita e polifosfato puros. Já na figura 29 (a) e (b) estão representadas as curvas TGA e DTA para as amostras úmidas dos coacervados de LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺, em diferentes condições de estequiometria de cargas LRD/polyP: LRD-polyP-Ca²⁺ (1:0,5); (1:1) e (1:1,5), em diferentes forças iônicas LRD/Ca²⁺ (1:1) e (1:10).

Com base na figura 28 (a) correspondente à curva de TGA da Laponita, observou-se uma perda de massa acentuada até 150°C, devido à remoção da água adsorvida. Uma segunda variação de massa foi observada na região entre 150 a 700 °C correspondente a perda de água entre as camadas da argila. Uma última variação de massa ocorre na região de temperatura que varia de 700 a 730°C e refere-se a desidroxilação, uma perda de água estrutural associada aos grupos hidroxilas que migram para fora do argilomineral (DANIEL *et al.*, 2008). Em torno de 800° à 900°C, a amostra de Laponita começa a ganhar massa, esse aumento de massa pode estar relacionado a problemas provenientes do equipamento, sendo recomendado fazer uma nova

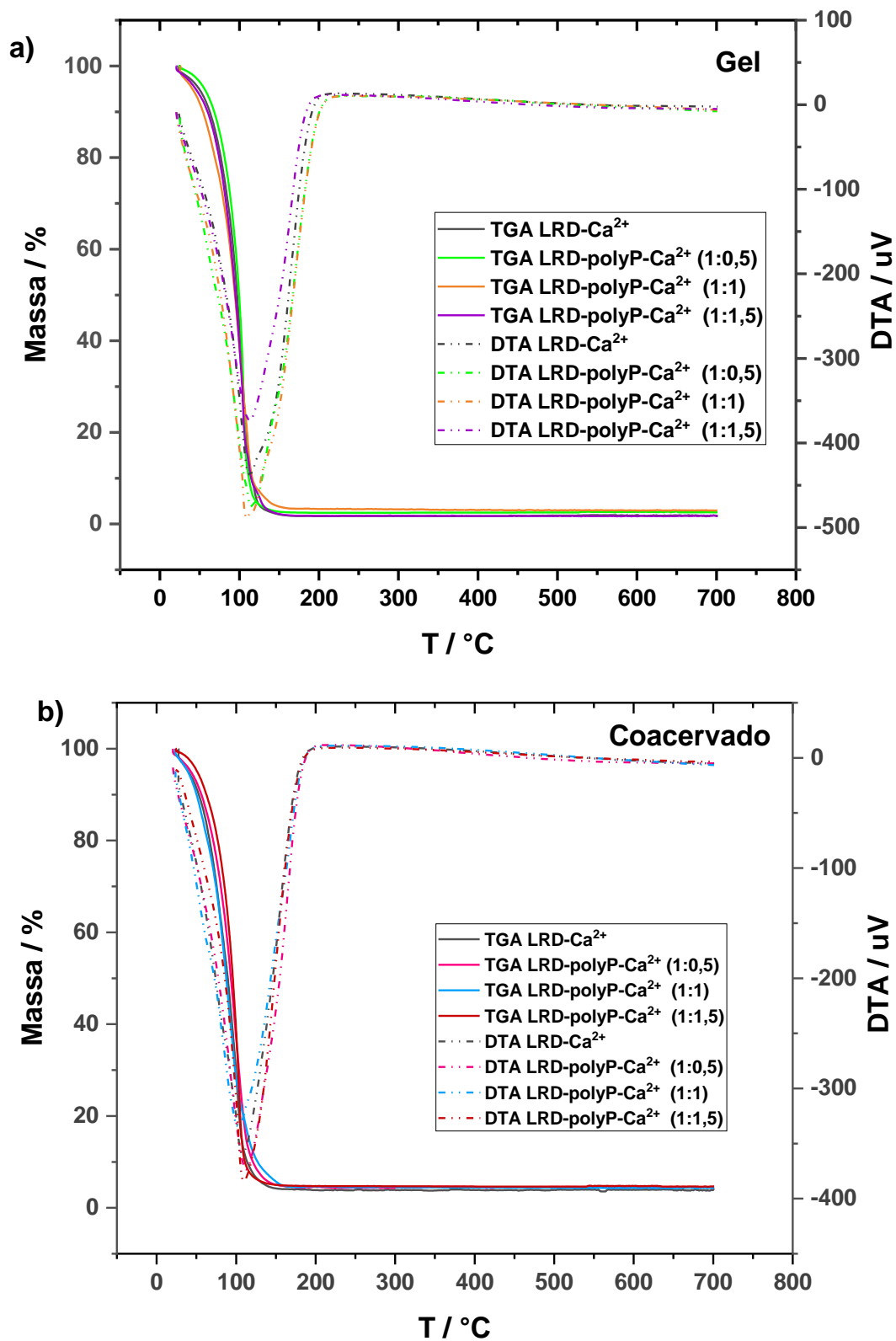
análise térmica para a amostra de Laponita, a fim de obter resultados mais conclusivos. Em relação a amostra de polifosfato, figura 28 (b), o primeiro evento de perda de massa é observado por volta de 220 °C e está relacionado a perda de água. Banach *et al.*, (2009) mostram que a maior variação de massa, perda de umidade e água ligada, no tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), ocorre numa temperatura inferior a 225°C.

Figura 27 – Curva TG e curva DTA de (a) Laponita, (b) polifosfato.



Fonte: elaborado pelo autor, 2022.

Figura 28 – Curva TG e curva DTA para sistema LRD-polyP-Ca²⁺ para Laponita 2%, C_{polyP}= 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L⁻¹, (a) Géis C_{Ca²⁺} = 0,01 mol.L⁻¹; (b) Coacervado C_{Ca²⁺} = 0,1 mol.L⁻¹.



Fonte: elaborado pelo autor, 2022.

O resultado da análise para os sistemas coacervados LRD-polyP-Ca²⁺ apresentou um comportamento semelhante em todas as amostras, figura 29 (a) e (b). A perda de massa ocorreu num único evento que inicia numa temperatura em torno de 25°C e vai até um máximo de 150°C, essa perda de massa é atribuída a moléculas de água presentes na estrutura do material. Nota-se que para as amostras de coacervados a perda de massa de água foi de 93%, enquanto que para os géis houve uma perda de massa de 97%. Esperava-se uma perda de água menor dos coacervados em relação aos géis, devido esses sistemas apresentarem menos moléculas de água livre em sua estrutura.

Após a temperatura máxima de degradação, não foi observada nenhuma perda de massa significativa. Isso implica afirmar que os coacervados LRD-polyP-Ca²⁺ apresentam uma ótima estabilidade térmica em altas temperaturas. Franco (2011) mostra que as curvas termogravimétricas para os coacervados de polyP-Ca²⁺ apresentaram uma perda de massa em torno de 200 até 400°C relacionada à reação de decomposição da ligação (P-OH). Karimi *et al.*, (2013) relatam que os coacervados de Laponita-gelatina que possuíam maior porcentagem de Laponita na sua composição, demonstraram uma melhor estabilidade térmica, revelando que o aumento da concentração da Laponita nos coacervados desempenha um papel importante na melhoria da capacidade de resistência ao calor desses materiais.

5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

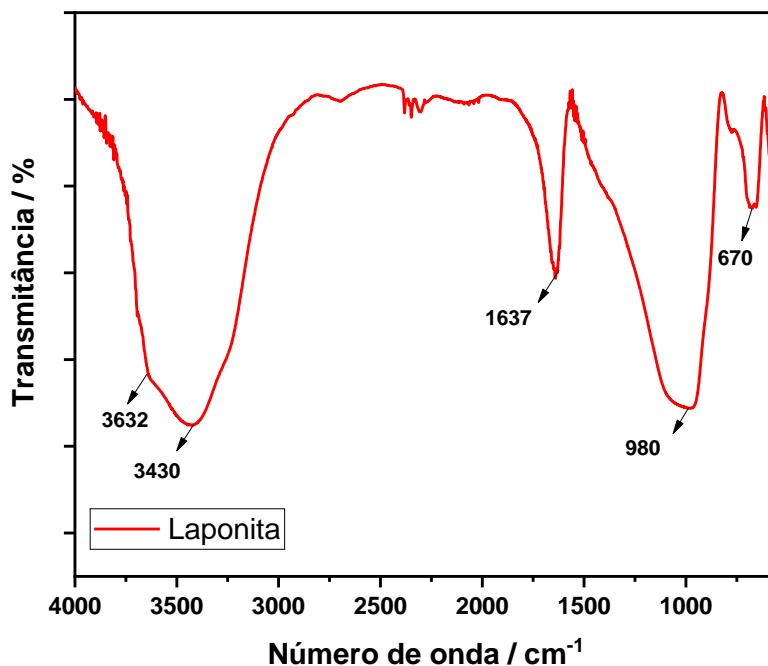
As análises de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR foram realizadas para investigar as interações entre os nanodiscos de Laponita e as cadeias de polyP na presença dos íons de Ca²⁺ para formação de géis e coacervados.

De acordo com Mahdavinia *et al.*, (2015) e Cai *et al.*, (2020), foi reportado que a Laponita RD possui bandas características das vibrações de estiramento e flexão. O polifosfato por sua vez apresenta picos característicos de estiramento (HA *et al.*, 2010). As figuras 30 e 31 mostram o espectro FTIR para Laponita pura e polifosfato com representações vibracionais correspondentes às características do nanossilicato e do polímero, respectivamente. Esses espectros foram utilizados com a finalidade de comparação com as amostras LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺.

As bandas de absorção da Laponita em 3630 e 3410 cm⁻¹, referem-se aos modos de estiramento -OH dos grupos hidroxila da rede e de H₂O livre, respectivamente. Em 1635 cm⁻¹ são atribuídos à vibração de flexão H-O-H. Picos característicos da Laponita, observados em 960 e 670 cm⁻¹, podem ser atribuídos a vibração de estiramento Si-O e a vibração de flexão Mg-OH-Mg, respectivamente (DU *et al.*, 2015; MAHDAVINIA *et al.*, 2015; BECHER *et al.*,

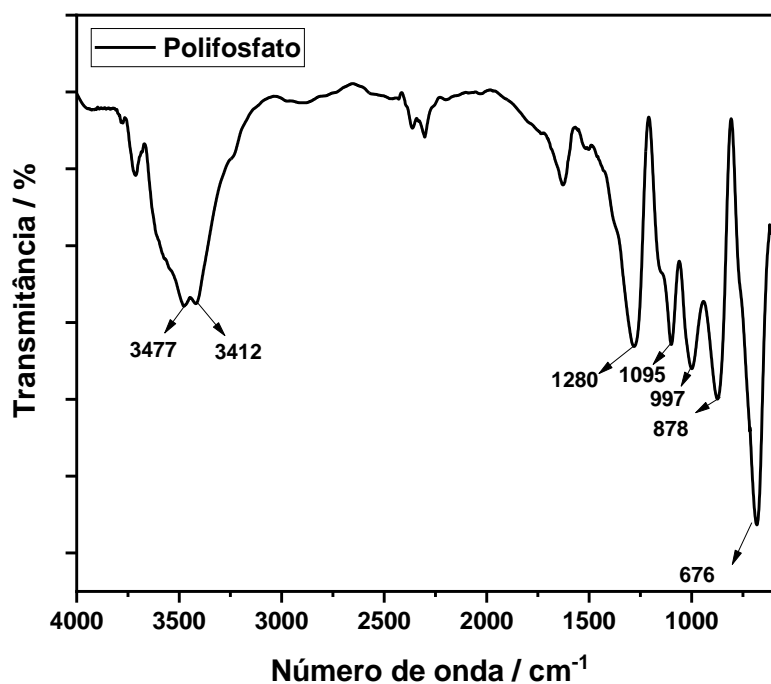
2019; CAI *et al.*, 2020). Em relação ao polifosfato as atribuições de picos característicos ocorrem em 1241 e 1113 cm^{-1} e correspondem ao estiramento de $[(\text{PO}_2)^-]$ em grupos fosfatos, as bandas de absorção entre 905 e 730 cm^{-1} correspondem às vibrações $[\text{P-O-P}]$ (HA *et al.*, 2010; MÜLLER *et al.*, 2018).

Figura 29 - Espectro FTIR para a Laponita pura.



Fonte: elaborado pelo autor, 2022.

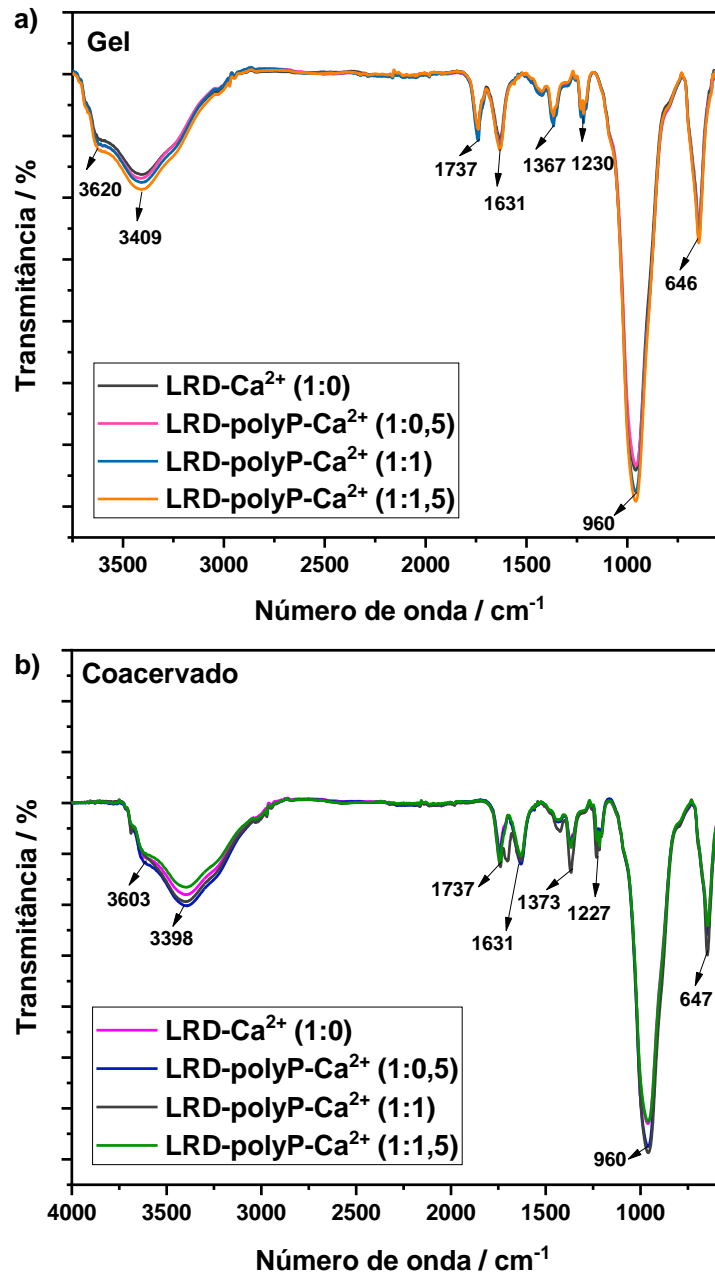
Figura 30 - Espectro FTIR para o polifosfato de sódio.



Fonte: elaborado pelo autor, 2022.

A figura 32 mostra os espectros de FTIR para os géis e coacervados em diferentes razões de cargas LRD/polyP (1:0; 1:0,5; 1:1 e 1:1,5) na presença de íons de Ca^{2+} . Nota-se através dos gráficos que ambos sistemas apresentaram picos em bandas de absorção semelhantes e com intensidades diferentes.

Figura 31 – Espectros FTIR para os sistemas LRD- Ca^{2+} e LRD-polyP- Ca^{2+} para Laponita 2%, $C_{\text{polyP}} = 0,1; 0,2$ e $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, (a) Géis $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) Coacervado $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: elaborado pelo autor, 2022.

A tabela 7 mostra os números de onda e os estiramentos obtidos na literatura e experimentalmente para Laponita pura e compara com as bandas de absorção obtidas nos espectros do sistema LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺ em estudo.

Tabela 7 – Números de onda característicos do FTIR de acordo com Becher *et al.*, (2020) para Laponita pura e para o sistema LRD-polyP-Ca²⁺ e suas respectivas vibrações.

Números de onda (cm ⁻¹) para Laponita RD pura:		Números de onda (cm ⁻¹):				Vibrações estiramentos e flexão
Dados da literatura	Dados experimentais	Gel LRD- Ca ²⁺	Coacervado LRD-Ca ²⁺	Gel LRD-polyP-Ca ²⁺ (1:1)	Coacervado LRD-polyP-Ca ²⁺ (1:1)	
3630	3632	3600	3600	3620	3603	Vibração de Estiramento –OH dos grupos hidroxilas da rede.
3410	3430	3408	3406	3409	3398	Vibração de Estiramento –OH de H ₂ O livre
1635	1637	1632	1632	1632	1632	Vibração de Flexão H–O–H
998	980	960	960	960	960	Vibração de estiramento Si-O
655	670	646	646	646	646	Vibração de flexão Mg-OH-Mg

Fonte: elaborado pelo autor, 2022.

Conforme descrito na tabela 7, foi possível observar as principais bandas de absorção característica da Laponita dentro da faixa apresentada na literatura, sugerindo que a Laponita esteja incorporada na matriz do sistema.

De acordo com os gráficos mostrados na figura 32 (a) e (b), as curvas apresentam uma variação na intensidade à medida que aumenta a concentração de polyP. Para as amostras géis, quanto maior a concentração de polyP menor a intensidade. Já para os coacervados, a amostra com maior concentração de polifosfato, apresentou uma maior intensidade, as demais amostras seguiram a mesma tendência dos géis.

Além disso, ao comparar os valores do FTIR da Laponita pura com as amostras LRD-polyP-Ca²⁺, nota-se um pequeno deslocamento para valores menores no número de onda para os estiramentos e vibrações referentes aos picos característicos da Laponita, estes deslocamentos sugerem evidências para a interação molecular entre os componentes. Como exemplo, a diminuição no número de onda dos grupos Si-O e Mg-OH-Mg, que estão presentes

nas arestas da Laponita. Segundo Motta *et al.*, (2020) as interações entre a os discos de Laponita e as cadeias de polyP ocorrem por meio da troca iônica entre as cargas positivas presentes nas bordas da argila e as cargas negativas da cadeia de polyP. Portanto, essa diminuição no número de onda para os grupos presentes nas arestas da Laponita, indica uma interação entre a Laponita e o polyP.

Também foi observada uma diminuição do número de onda para os sistemas LRD-polyP-Ca²⁺ com aumento na concentração de cálcio. Becher *et al.*, (2019) observou um maior deslocamento do alongamento Si-O nos géis de Laponita/poliacrilato, para os sistemas em que estão presentes os sais divalentes e trivalentes, como o CaCl₂ e CeCl₃, mostrando que na presença desses sais as interações são mais aprimoradas.

5.5 Reologia

5.5.1 Efeito do cálcio, Laponita e polifosfato no comportamento reológico

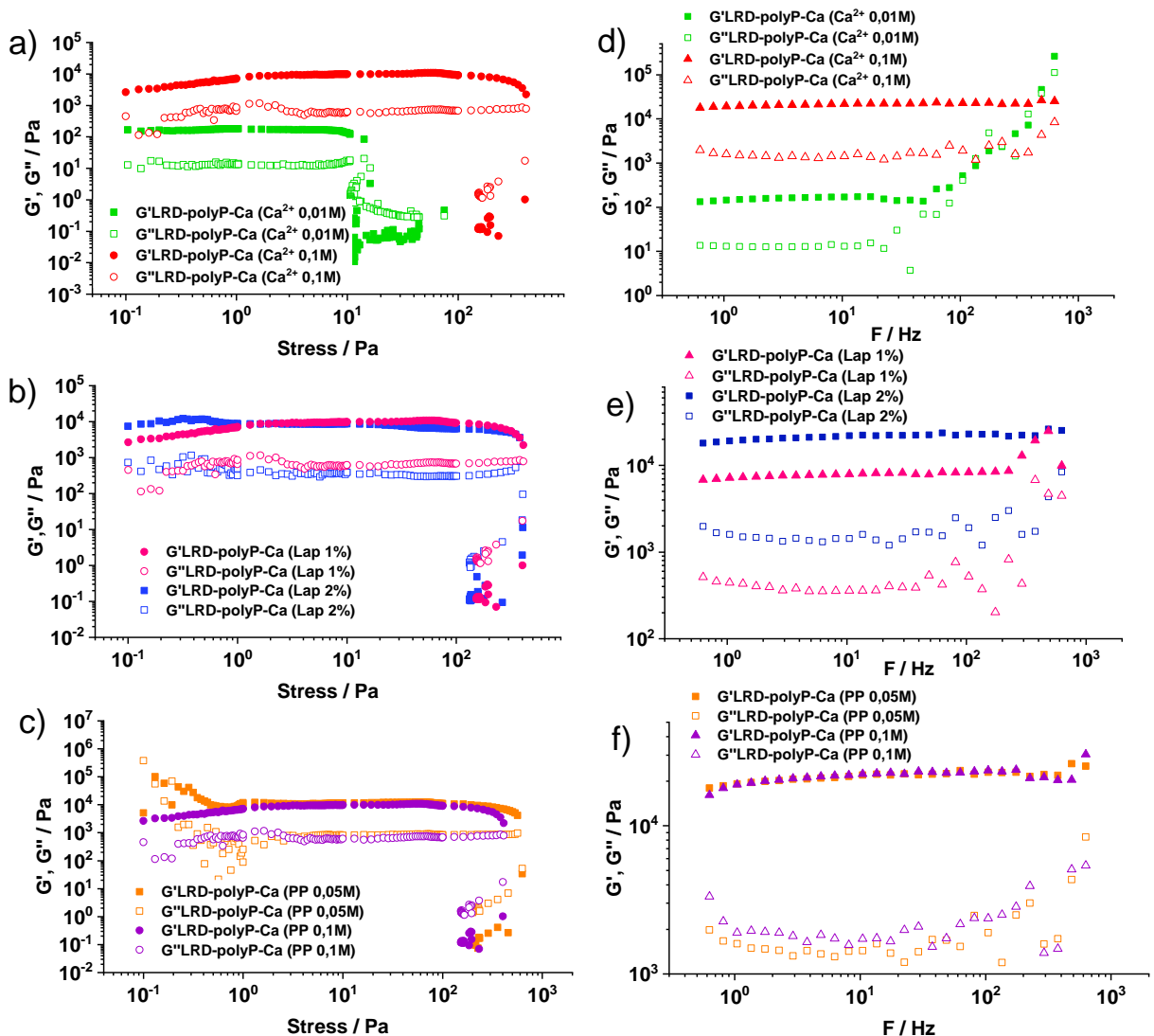
A avaliação das propriedades reológicas é de fundamental importância para compreender a estrutura interna dos materiais e adequá-los para o uso biotecnológico específico. Aqui foi avaliado o comportamento reológico dos géis e coacervados na presença de diferentes concentrações de cálcio, Laponita e polifosfato.

As propriedades reológicas dos coacervados podem ser determinadas usando a teoria da viscoelasticidade. Para isso, foram realizados experimentos de varredura oscilatória (tensão e frequência) para investigar as propriedades mecânicas e estrutural dos coacervados. Os resultados apontam diferentes comportamentos de acordo com a variação de cada componente no sistema, conforme mostra a figura 33 (a) e (d) LRD 2%, polyP 0,1 mol.L⁻¹ e C_{Ca²⁺} = 0,01 e 0,1 mol.L⁻¹; (b) e (e) LRD 1 e 2%, polyP 0,1 mol.L⁻¹ e C_{Ca²⁺} = 0,1 mol.L⁻¹; (c) e (f) LRD 2%, polyP 0,01 e 0,1 mol.L⁻¹ e C_{Ca²⁺} = 0,1 mol.L⁻¹.

Os experimentos de varredura de tensão foram realizados para determinar a região viscoelástica linear (LVR). A figura 33 (a), (b) e (c) mostra que os sistemas apresentam uma LVR numa faixa de tensão de 0,1 à 100 Pa para quase todas as amostras. O módulo de armazenamento (G') para todas as amostras, é maior que o seu módulo de perda (G''), indicando um comportamento sólido na região viscoelástica linear. Todas as amostras apresentaram uma LVR em baixas tensões. Já em altas tensões ocorre um declínio de G' e G'' como resultado da quebra estrutural dos materiais, obtendo-se um comportamento fluido (G' < G''). Para os sistemas em que variou-se a concentração de cálcio, figura 33 (a), nota-se que a LVR da amostra com menor concentração de cálcio LRD-polyP-Ca²⁺ (Ca²⁺ 0,01 mol.L⁻¹

¹), compreende uma faixa de 0,1 à 10 Pa. Enquanto que, para a amostra LRD-polyP-Ca²⁺ (Ca²⁺ 0,1 mol.L⁻¹), essa região varia de 0,1 à 100 Pa. Isso mostra que em baixas concentrações de cálcio o sistema sofre colapso estrutural mais facilmente. Portanto, é possível compreender que o aumento na concentração de cálcio reforça as propriedades mecânicas e estruturais dos materiais, deixando-os menos suscetível ao *stress*. Para os sistemas em que variou-se a concentração de Laponita e polifosfato, figura 33 (b) e (c) respectivamente, nota-se que a região viscoelástica linear compreende uma faixa de tensão semelhante para todas as amostras, variando de 0,1 à 100 Pa, mostrando que esses materiais podem tolerar um alto *stress* enquanto mantém sua integridade estrutural.

Figura 32 – Efeito da concentração de cálcio, Laponita e polifosfato nas propriedades reológicas dos sistemas Lap-polyP-Ca²⁺. Módulos viscoelásticos versus estresse oscilatório para os sistemas variando (a) cálcio, (b) Laponita e (c) polifosfato. Módulos viscoelásticos *versus* frequência oscilatória para os sistemas variando (d) cálcio, (e) Laponita e (f) polifosfato.



Fonte: elaborado pelo autor, 2022.

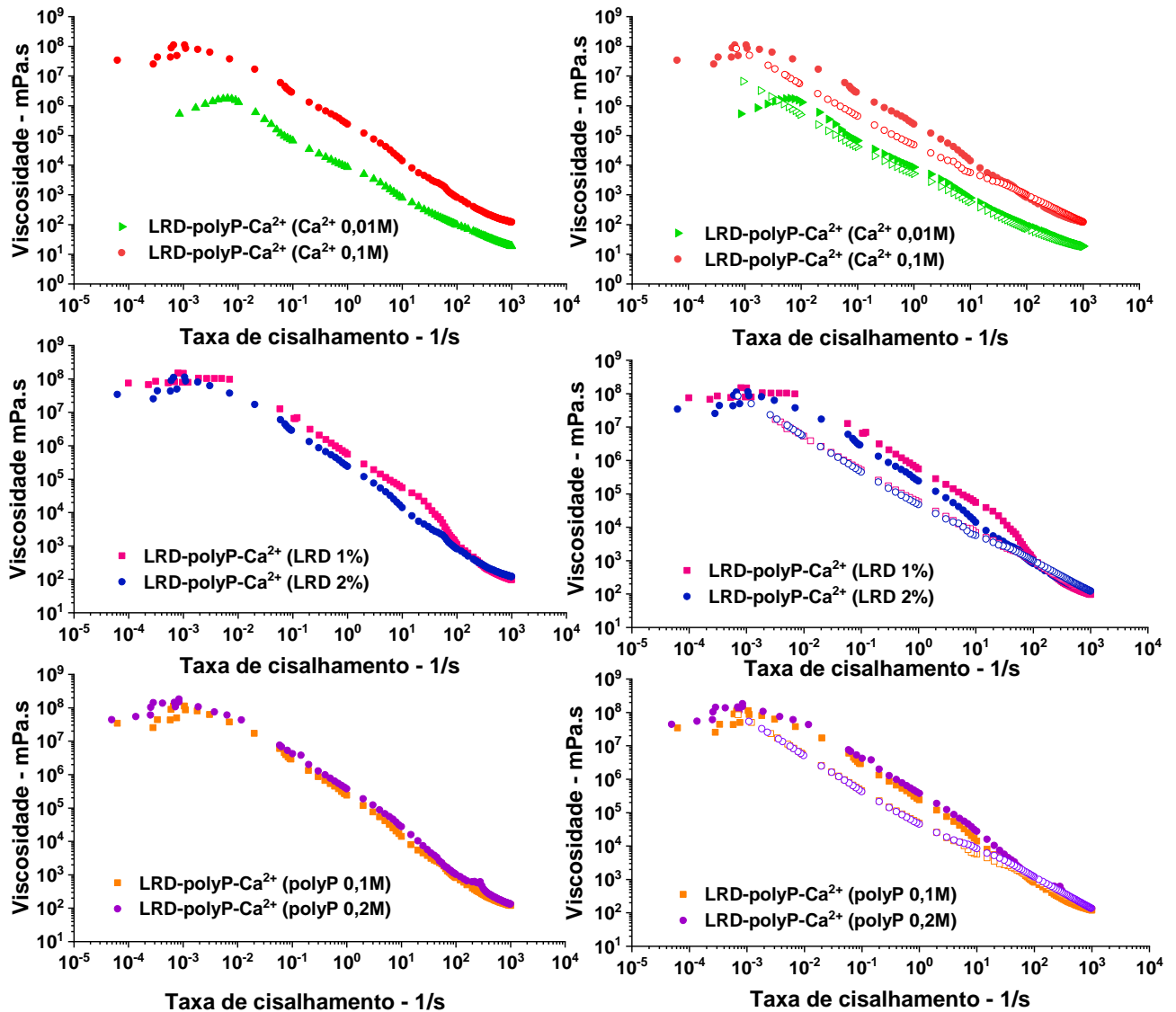
A dependência dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') com a frequência é mostrada em diferentes concentrações de Cálcio, Laponita e polifosfato, figura 33 (d), (e) e (f). Através do comportamento observado nos gráficos, é possível determinar que as amostras apresentam características de um material sólido, cujos valores de $G' > G''$. Segundo Ganley e Duijneveldt (2015), a região sólida é definida como uma região em que $G' > G''$ no regime viscoelástico linear em toda a faixa de frequência. As tendências sugerem que G' aumenta com o aumento de cálcio e Laponita, e permanece praticamente igual com o aumento de polifosfato. Isso pode ser atribuído ao aumento dos pontos de reticulação nas amostras com variação de polifosfato devido às interações Laponita-polifosfato e polifosfato-cálcio. Em concentrações mais baixas de cálcio, G' apresenta um comportamento dependente da frequência; enquanto que, em concentrações mais altas de cálcio ($\text{Ca}^{2+} 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), G' torna-se independente da frequência aplicada. Isso pode estar relacionado com o comportamento observado na região viscoelástica linear, em que o sistema com baixa concentração de cálcio está mais suscetível ao *stress*, portanto se desintegra facilmente. Os sistemas que formaram coacervados apresentaram um valor de G' superior ao gel, indicando uma rede polimérica mais reforçada, e, portanto, um comportamento de sólido mais resistente do que os géis.

Conforme observado na figura 33 (e) o aumento na concentração de Laponita resulta num aumento de G' . Resultados semelhantes foram observados por Gaharwar *et al.*, (2012) para hidrogéis nanocompósitos de PEO/nanossilicato. Esse grupo mostrou que a adição da LRD influencia fortemente nos módulos viscoelásticos, aumentando as deformações cruzadas e módulos cruzados. Isso indica que a presença da Laponita reforça a rede polimérica e faz com que o hidrogel apresente um comportamento sólido. Sheikhi *et al.*, (2018) também observaram comportamentos semelhantes em hidrogéis de Laponita/Gelatina, para o aumento da concentração de Laponita. Quanto ao efeito da força iônica, eles relatam que o aumento na concentração dos íons monovalente Na^+ aumenta o módulo armazenamento, no entanto deixa o hidrogel mais suscetível ao *stress*. Para os sistemas LRD-polyP- Ca^{2+} um comportamento contrário foi observado, a presença dos íons divalentes Ca^{2+} aumentou o módulo de armazenamento e deixou os sistemas mais resistentes ao *stress*. Isso pode ser compreendido pelo efeito de ponte de íons divalentes na estabilidade coloidal das partículas de Laponita (SHEIKHI *et al.*, 2018), como também na formação de pontes com as cadeias de polifosfato.

Materiais injetáveis, como os hidrogéis, são bem vistos na literatura por possuírem grande potencial para serem utilizados como matriz para liberação de agentes terapêuticos (YU; DING, 2008; GAHARWAR *et al.*, 2012; SHEIKHI *et al.*, 2018). Para avaliar as propriedades de *shear-thinnig* dos coacervados, isto é, a diminuição da viscosidade do material com o

aumento da taxa de cisalhamento e a posterior recuperação da sua viscosidade inicial, foram realizadas medidas de viscosidade. A figura 34 indica que todos os sistemas LRD-polyP-Ca²⁺ sofrem diminuição da viscosidade sob deformação.

Figura 33 –Viscosidade versus taxa de cisalhamento para os sistemas variando (a) cálcio, (b) Laponita e (c) polifosfato. Avaliação da histerese para recuperação da viscosidade dos sistemas variando (d) cálcio, (e) Laponita e (f) polifosfato (pontos fechados representam a diminuição da viscosidade e pontos abertos representam a recuperação da viscosidade inicial).



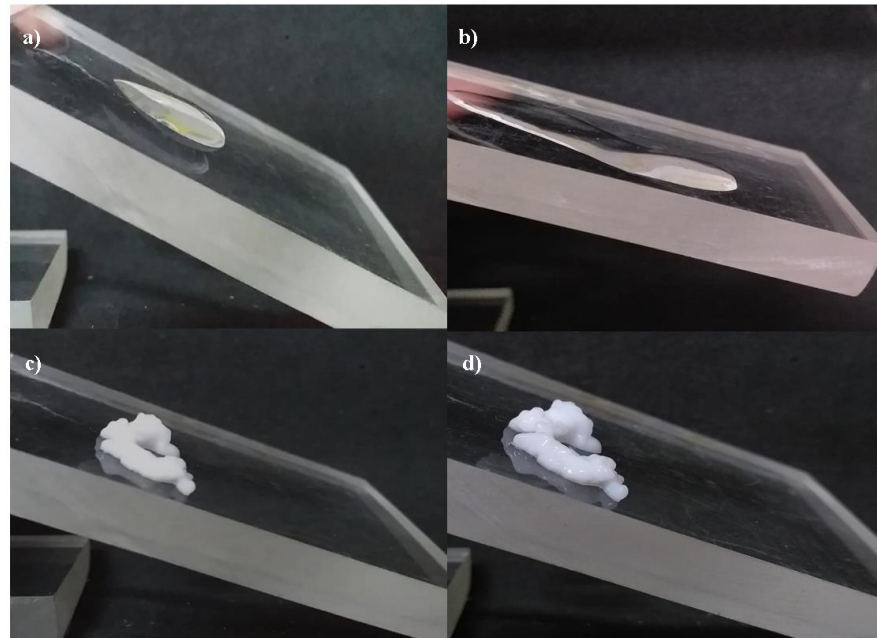
Fonte: elaborado pelo autor, 2022.

Os sistemas LRD-polyP-Ca²⁺ apresentam características de *shear-thinning* quando submetidos a taxas cisalhamento, figura 34 (a) gel (vermelho) e coacervado (verde), (b) coacervados e (c) coacervados. Para avaliar o efeito dos componentes na recuperação da matriz dos coacervados, os sistemas foram submetidos a uma taxa de cisalhamento crescente e decrescente. A área entre a curva de carga e descarga indica a extensão da recuperação da rede, isto é, quanto maior a área menor a extensão de recuperação da rede (GAHARWAR *et al.*,

2012). Os resultados mostram que após a remoção das forças de cisalhamento, o gel e os coacervados recuperaram sua rigidez. O aumento na concentração de cálcio diminuiu a recuperação da rede, conforme mostra a figura 34 (d), em que a amostra com menor concentração de cálcio 0,01M apresentou uma área menor, quando comparada com a amostra que possui concentração de cálcio 0,1M. Já o aumento da concentração de Laponita e polyP não afetou significativamente a recuperação da rigidez do material, figura 34 (e) e (f).

As amostras foram submetidas a uma tensão através de uma seringa, para ser avaliado o tempo em que o material voltou a recuperar sua viscosidade. A figura 35 mostra o comportamento das amostras após a injeção.

Figura 34 – Recuperação do sistema LRD-polyP-Ca²⁺ após injeção. Gel (LRD 2%, C_{polyP}= 0,1 mol.L⁻¹ e Ca²⁺ = 0,01 mol.L⁻¹) para o tempo (a) t = 0 s e (b) t = 60 s. Coacervado (LRD 2%, C_{polyP}= 0,1 mol.L⁻¹ e Ca²⁺ = 0,1 mol.L⁻¹) para o tempo (c) t = 0 s e (d) t = 60 s.



Fonte: elaborado pelo autor, 2022.

Conforme observado na figura 35, foi possível determinar o tempo em que a amostra começa a recuperar sua viscosidade. Para o sistema gel o tempo de recuperação da viscosidade foi em torno de 1 minuto, letra (a) e (b). Já para as amostras de coacervados a recuperação foi no mesmo instante após injeção, letra (b). Esses resultados, se mostraram contraditórios com os resultados obtidos no gráfico da figura 34 (d).

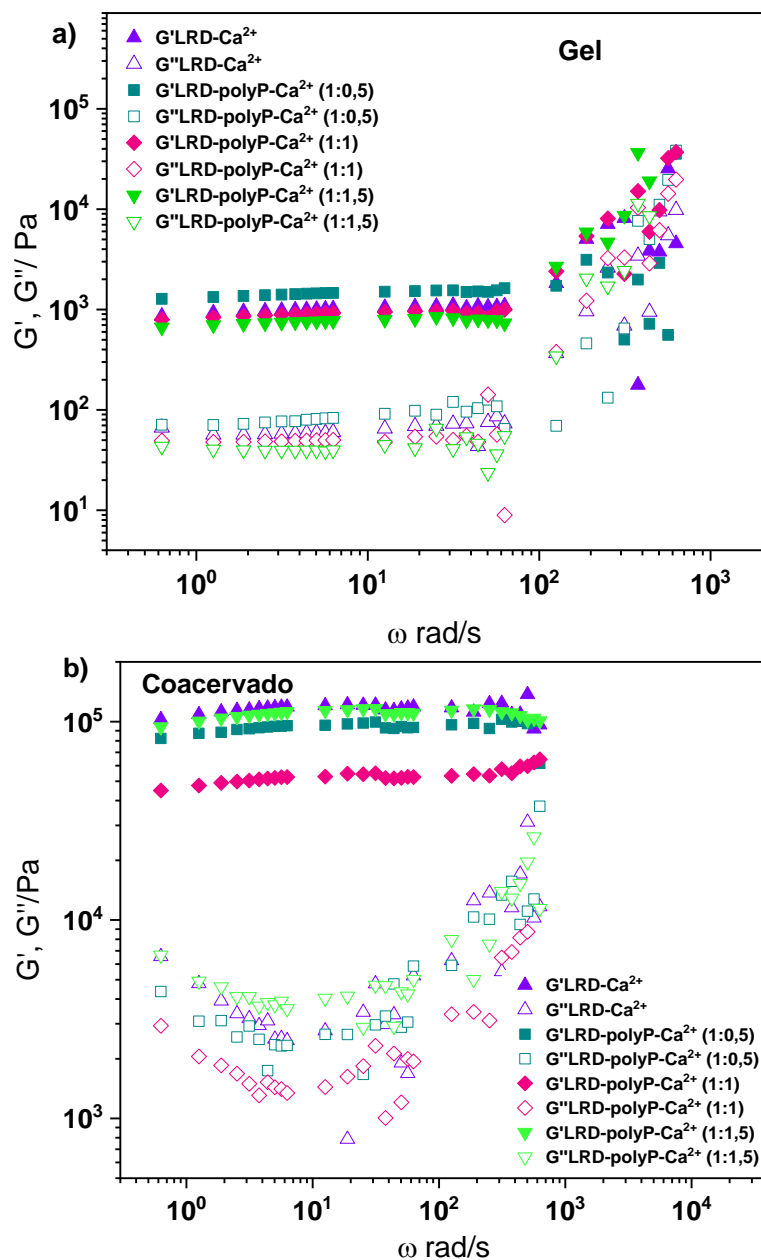
5.5.2 Efeito da razão de cargas Laponita/Polifosfato no comportamento reológico

As interações entre as nanopartículas de Laponita e polímeros aniônicos têm dependência direta com a estrutura do polímero, como: número e separação dos sítios aniônicos;

tipo de polímero; flexibilidade e hidrofobicidade do esqueleto; grau de ramificação e peso molecular médio (FITCH; JENNES; RANGUS, 1991).

As propriedades viscoelásticas lineares dos sistemas foram medidas sob diferentes condições de razão de cargas nanopartículas/biopolímero e força iônica. Estas condições são importantes para avaliar a influência desses parâmetros na formação de géis e coacervados, e comparar o comportamento reológico dos dois tipos de sistema. Os resultados das medidas de varredura de frequência são mostrados na figura 36.

Figura 35 – Módulos viscoelásticos versus frequência oscilatória para os sistemas com LRD 2%, polyP 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L⁻¹, em diferentes forças iônicas, (a) gel $C_{Ca^{2+}} = 0,01$ mol.L⁻¹ e (b) coacervado $C_{Ca^{2+}} = 0,1$ mol.L⁻¹.



Fonte: elaborado pelo autor, 2022.

Observa-se que em todas as amostras de géis e coacervados, o módulo de armazenamento, G' , mostrou-se maior que o módulo de perda, G'' , enfatizando o comportamento de gel viscoelástico para ambos os sistemas figura 36 (a) e (b). No entanto, para os sistemas coacervados, G' apresentou-se numa ordem de magnitude muito maior do que para os géis, indicando que os coacervados formam uma estrutura de rede altamente interconectada semelhante a um gel, porém possui um meio muito mais denso.

Os géis com a razão de carga LRD:polyP 1:1 e 1:1,5, apresentaram módulos de armazenamento e perda menores do que a amostra ausente de polyP 1:0, figura 36 (a). Comportamento semelhante foi observado por Labanda e Llorens (2004) que mostraram através da análise reológica que a dispersão de Laponita pura apresenta um comportamento de gel viscoelástico. Mas, na presença de 0,1% de poliacrilato de sódio, G' e G'' diminuem consideravelmente mostrando uma mesma dependência da lei de potência com a frequência, indicando um comportamento líquido viscoelástico. O comportamento do gel viscoelástico retorna quando é adicionado 0,4% de poliacrilato de sódio.

Também foi observado que os géis apresentam um módulo de armazenamento independente da frequência numa faixa de 10^0 à 10^2 Hz, acima desse valor um comportamento dependente da frequência começa a surgir em decorrência da desintegração estrutural. O mesmo não ocorre para os sistemas coacervados. Assim como observado no tópico anterior, isso pode estar relacionado com a susceptibilidade do material ao *stress*, ou seja, como observado na Figura 36 (a) e (b) os coacervados apresentam um valor de G' superior, indicando uma rede polimérica mais reforçada, resultando num comportamento de sólido mais resistente do que os géis.

É importante ressaltar que as propriedades elásticas dos sistemas se originam das interações eletrostáticas entre os clusters LRD-polyP, com a contribuição de um cátion divalente Ca^{2+} que aumenta a força iônica do meio e favorece a reticulação entre os clusters LRD-polyP. Embora o polifosfato seja bastante conhecido na literatura por seu efeito defloculante para uma variedade de partículas coloidais, um comportamento oposto foi observado por Motta *et al.*, (2020) para dispersões de Laponita 1 e 2% em soluções de 0,1 mol.L⁻¹ de polifosfato de cadeia curta e cadeia longa, sugerindo um aumento das interações atrativas à medida que aumenta o tamanho da cadeia polimérica de polifosfato, apesar dos clusters serem formados por interações atrativas, entre eles predomina a repulsão. Nessa perspectiva, infere-se que as cadeias de polifosfato adsorvem nas arestas das nanopartículas de Laponita, podendo formar pontes interpartícula, que resultam na formação de clusters. A presença dos íons de Ca^{2+} nesse meio pode gerar interações com as faces negativas da Laponita,

como também se ligar aos sítios disponíveis de polyP levando a formação de pontes entre os clusters de Laponita-polyP induzindo a desestabilização do sistema coloidal e consequente formação dos coacervados. Sheikhi *et al.*, (2018) mostram que os íons de Ca^{2+} são capazes de formar agregados em concentrações menores que os íons de Na^+ devido sua capacidade de atuar como pontes ligando as faces negativas entre os discos de Laponita resultando na formação de agregados.

5.6 Análise de Espectroscopia de Impedância e Relaxação Dielétrica

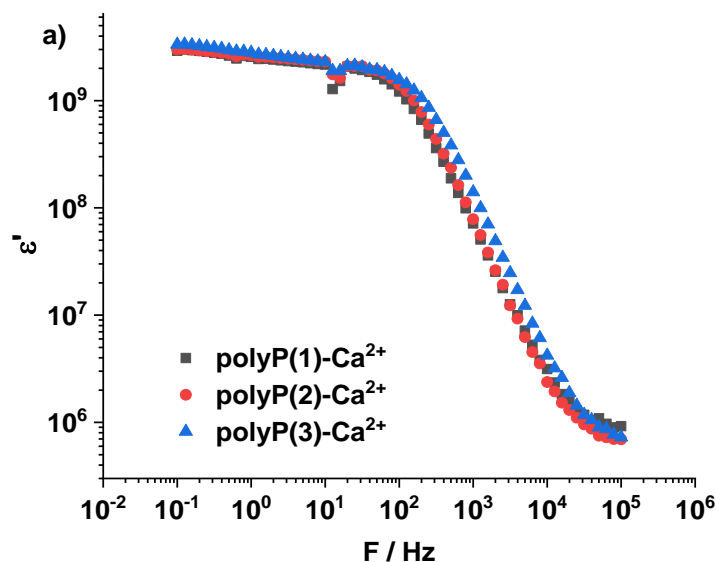
5.6.1 Sistema polyP- Ca^{2+}

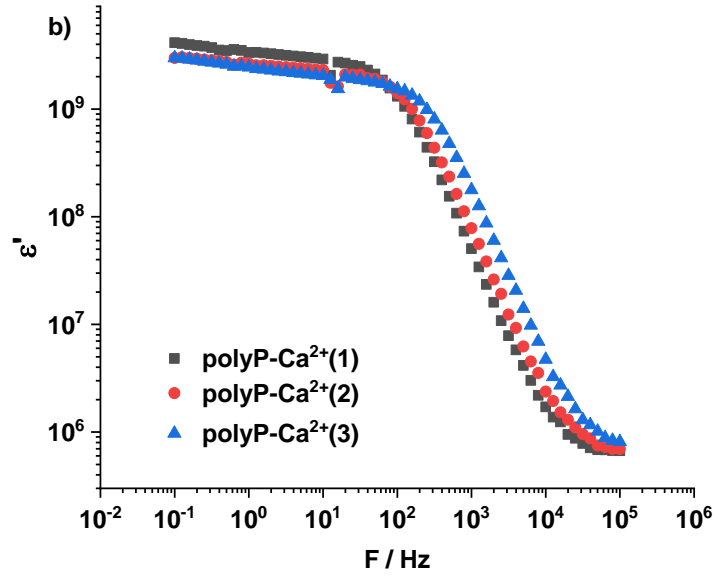
5.6.1.1 Permissividade dielétrica e Condutividade ac do sistema polyP- Ca^{2+}

As propriedades elétricas dos coacervados foram caracterizadas usando espectroscopia de impedância dielétrica. Parâmetros dependentes da frequência, como a permissividade dielétrica complexa e a condutividade *ac* foram obtidos. A condutividade foi calculada a partir dos dados obtidos para permissividade dielétrica.

A parte real (ϵ') da permissividade dielétrica dos coacervados polyP- Ca^{2+} em função da frequência, está apresentada na figura 37.

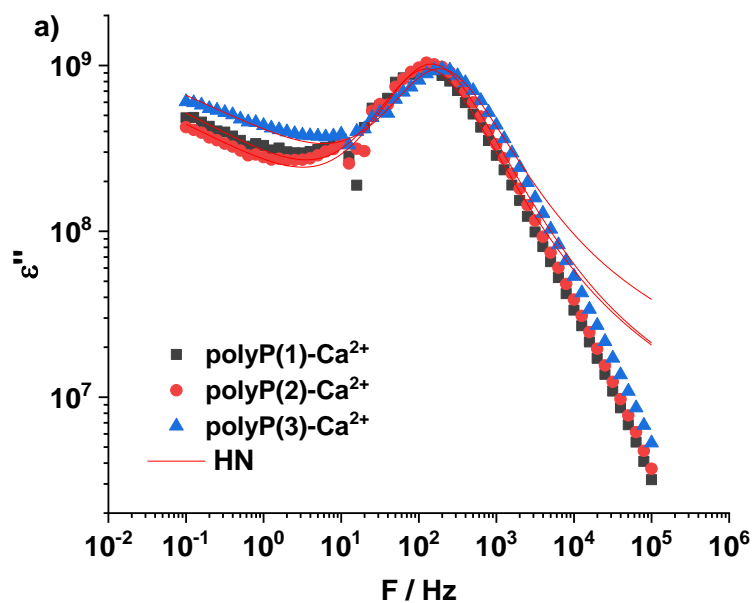
Figura 36 – Parte real da permissividade do sistema polyP- Ca^{2+} variando as concentrações de (a) polifosfato 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L⁻¹ e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,3$ mol.L⁻¹ e (b) CaCl_2 0,1; 0,3 e 0,5 mol.L⁻¹ e $C_{\text{polyP}} = 0,2$ mol.L⁻¹.

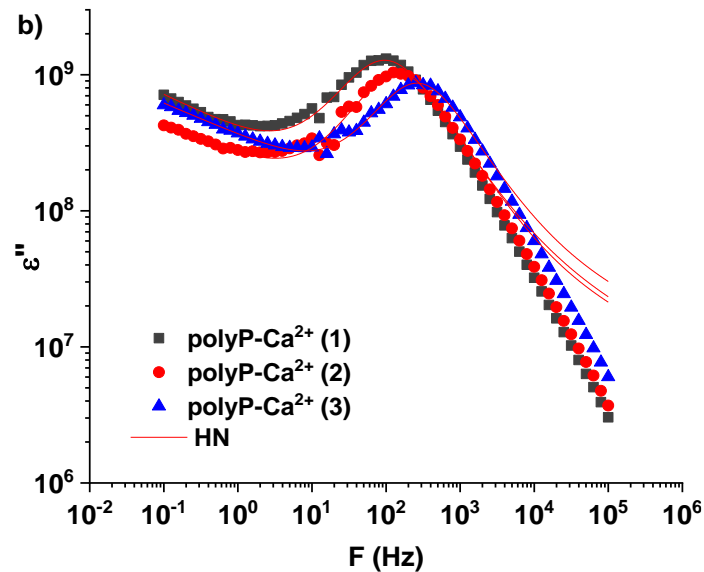




Os altos valores da permissividade (ϵ') observado em baixa frequência (LF) para ambos os sistemas é característico de sistemas poliméricos condutores iônicos (SHILOV *et al.*, 2000). Esse comportamento pode ser compreendido como uma forte polarização de cargas espaciais na interface do eletrodo/amostra e está relacionado à migração de íons através da condutividade dc (NEAGU *et al.*, 2000). Nota-se que o aumento na concentração de Ca^{2+} provoca mudanças no comportamento dielétrico do material, esse comportamento pode ser melhor visualizado no gráfico da parte imaginária da permissividade (ϵ'') em função da frequência, figura 38.

Figura 37 – Parte imaginária da permissividade do sistema polyP- Ca^{2+} com ajuste de Havriliak-Negami (HN). Variando as concentrações de (a) polifosfato 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L⁻¹ e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,3$ mol.L⁻¹ e (b) CaCl_2 0,1; 0,3 e 0,5 mol.L⁻¹ e $C_{\text{polyP}} = 0,2$ mol.L⁻¹.





Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

O aumento de polyP no sistema revelou uma mudança discreta nas propriedades dielétricas dos coacervados, quando comparadas com as amostras em que variou-se a concentração de cálcio. Nota-se que o aumento da concentração de polyP provoca uma pequena diminuição no tempo de relaxação do material, enquanto que para o aumento de Ca^{2+} essa diminuição do tempo de relaxação foi mais acentuada. A presença de picos numa faixa de frequência em torno de 10^2 e 10^3 Hz podem ser atribuídos à perda dielétrica, enquanto a parte linear com altos valores de ϵ'' em baixas frequências está relacionado ao movimento de carga livre dentro da amostra (SKOVROINSKI; DE OLIVEIRA; GALEMBECK, 2019).

Em seu estudo sobre géis de polifosfato Mendes *et al.*, (2006) relatou que esses géis possuem uma condução majoritariamente protônica, em razão disto infere-se que numa frequência de 10^2 e 10^3 Hz ocorre uma relaxação dielétrica associada ao *hopping* (saltos) de espécies de prótons (H^+) no meio desordenado do material, DIOSA *et al.*, (2004) observou resultados semelhantes para KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KHSO_4 e Li_2SO_4 , numa faixa de frequência de 10^4 – 10^6 Hz. Tendo em vista que a variação de polyP não resultou em mudanças significativas no processo de relaxação, compreende-se que os pontos de reticulação entre os íons de cálcio e os sítios de polyP foram praticamente iguais nas três amostras, indicando a existência de uma faixa de composição em que a quantidade de polyP ligado ao cálcio já está saturada. O contrário ocorre para as amostras em que variou-se a concentração de cálcio, visto que o aumento do cálcio influenciou no aumento dos pontos de reticulação.

Uma descrição quantitativa dos processos de relaxação para os resultados experimentais das amostras de polyP- Ca^{2+} foi obtida através do ajuste à expressão de Havriliak-Negami (HN) e do termo de condutividade $A\omega^{-s}$ associado a condutividade dc , este último descreve a parte

linear do gráfico. Os parâmetros calculados para o pico de relaxação em cada amostra estão descritos na tabela 7.

O parâmetro s reflete o grau de interconectividade dos elementos condutores e está associado à condutividade dc . O valor de $s = 0,5$ corresponde a caminhos de condução tortuosos onde predomina a difusão de cargas. Enquanto que $s = 1$, tem-se condutores dc puro que corresponde ao movimento de carga ideal através da amostra (TSONOS; APEKIS; PISSIS, 2000). Os resultados obtidos para o parâmetro s são consistentes com a ideia de que a difusão de cargas (condutividade iônica) é o mecanismo de condução dos coacervados de polyP-Ca²⁺. Skovroinski e colaboradores (2019) mostraram resultados semelhantes para os géis de Polifosfato de alumínio-ferro na presença de polianilina, onde o mecanismo de condução é a difusão cargas, esse mecanismo favorece as vias de condução de longo alcance dentro da amostra (BIANCHI *et al.*, 1999).

Tabela 8 – Parâmetros obtidos através do ajuste da equação de Havriliak-Negami e Jonscher para os sistemas polyP-Ca²⁺.

Parâmetros						
Amostras	A	s	$\tau_1(s)$	α_1	β_1	$\Delta\epsilon'_1$
polyP(1)-Ca ²⁺	0,391 ±	0,756 ±	0,00122 ±	0,0311±	1 ±	1,80. 10 ⁹ ±
	0,0120	0,0221	1,32.10 ⁻⁴	0,0333	0,0922	6,75.10 ⁷
polyP(2)-Ca ²⁺	0,337 ±	0,767	0,00107 ±	0,0297±	1 ±	1,96. 10 ⁹ ±
	0,00995	±0,02	8,83.10 ⁻⁵	0,0252	0,0703	5,58.10 ⁷
polyP(3)-Ca ²⁺	0,509 ±	0,786	8,30.10 ⁻⁴ ±	0,0423±	1 ±	1,76. 10 ⁹ ±
	0,00967	±0,0119	7,89.10 ⁻⁵	0,0278	0,0792	5,64.10 ⁷
polyP-Ca ²⁺ (1)	0,538 ±	0,739	0,00161 ±	0,0593±	1 ±	2,54. 10 ⁹ ±
	0,0128	±0,0193	1,43.10 ⁻⁴	0,0262	0,0726	7,69.10 ⁷
polyP-Ca ²⁺ (2)	0,336 ±	0,768 ±	0,00107 ±	0,0297±	1 ±	1,97. 10 ⁹ ±
	0,00995	0,02	8,84.10 ⁻⁵	0,0253	0,0704	5,59.10 ⁷
polyP-Ca ²⁺ (3)	0,473 ±	0,768	5,89.10 ⁻⁴ ±	0,0273 ±	1 ±	1,60. 10 ⁹ ±
	0,00771	±0,0104	4,58.10 ⁻⁵	0,0239	0,0662	3,98.10 ⁷

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

O tempo de relaxação (t_1) obtido através do ajuste é um parâmetro importante para descrever a mobilidade do portador de carga dentro do sistema. A partir dos resultados quantitativos obtidos através do ajuste, é possível observar uma diminuição no tempo de

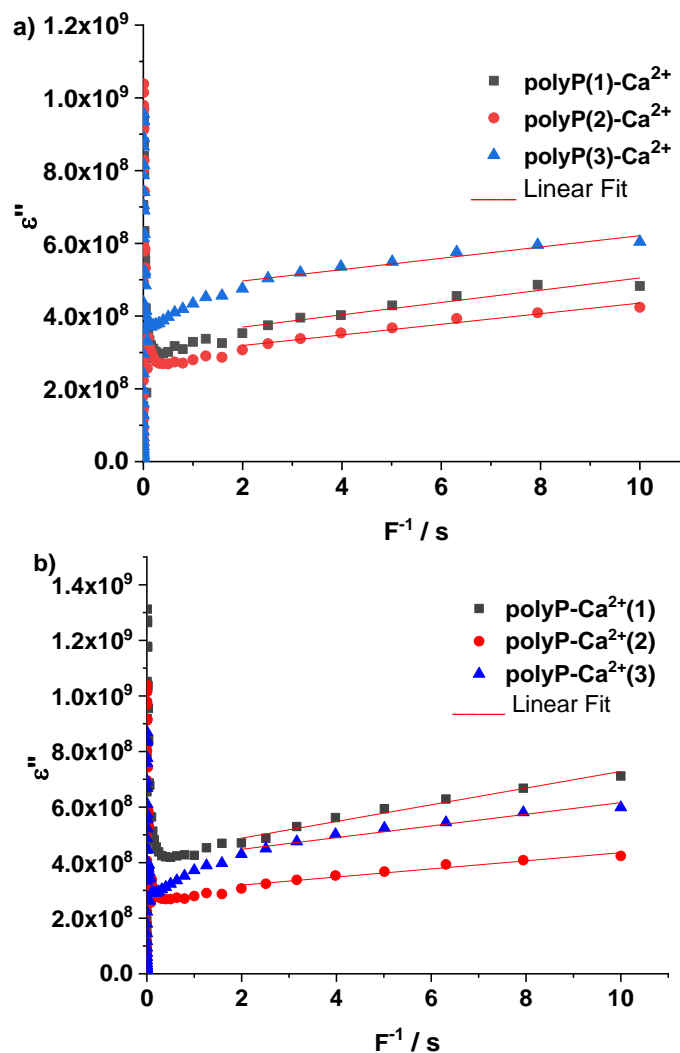
relaxação à medida que aumenta-se a concentração de polyP e Ca^{2+} nos sistemas. Menores tempos de relaxação estão associados a maior mobilidade dos portadores de cargas dentro da amostra, revelando que o aumento de polyP e Ca^{2+} nos sistemas contribui para uma maior mobilidade.

A condutividade dc do material foi determinada através do aumento linear de ε'' em função do inverso da frequência, como justificada pela eq. 33.

$$\varepsilon''(f) = \frac{\sigma'(f)}{\varepsilon_0 \times 2 \times \pi \times f} \quad \text{Eq. 33}$$

Para que a perda dielétrica aumente de forma linear com o inverso da frequência, é necessário que a condutividade seja uma constante, isto é, $\sigma'(f) = \sigma_{dc}$, figura 39. Os valores de condutividade dc experimentais obtidos através da relação da perda dielétrica com o inverso da frequência estão descritos na tabela 8.

Figura 38 - Relação da perda dielétrica com o inverso da frequência para os coacervados polyP- Ca^{2+} variando as concentrações de (a) polifosfato 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L⁻¹ e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,3$ mol.L⁻¹ e (b) CaCl_2 0,1; 0,3 e 0,5 mol.L⁻¹ e $C_{\text{polyP}} = 0,2$ mol.L⁻¹.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

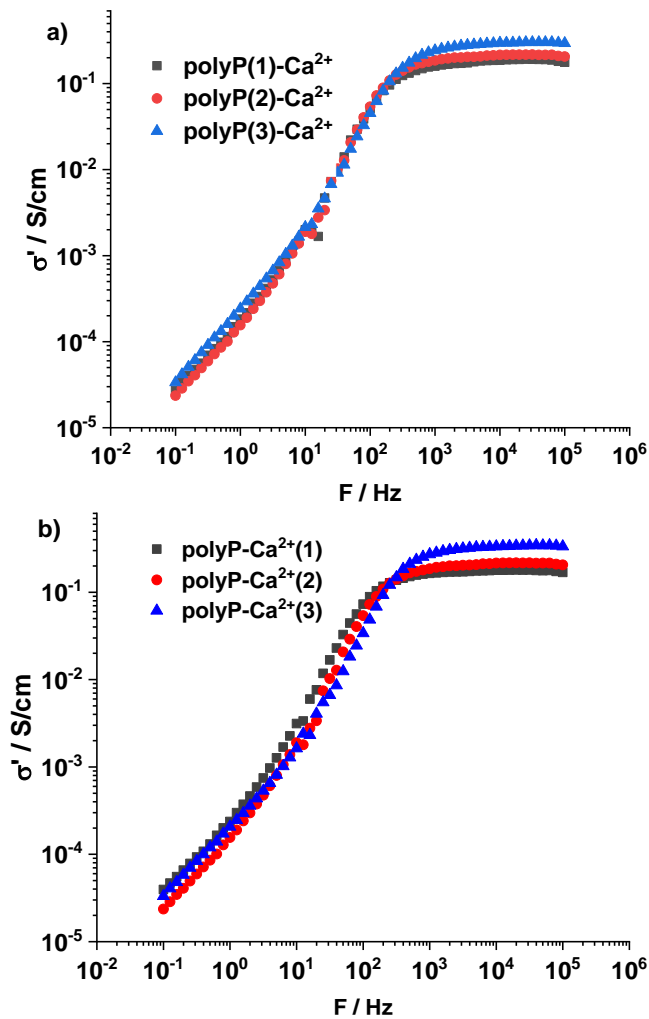
Tabela 9 – Dados da condutividade dc obtidos do gráfico da perda dielétrica com o inverso da frequência.

Amostras	σ_{dc} (S/cm)
polyP(1)-Ca ²⁺	9,39 x 10 ⁻⁸
polyP(2)-Ca ²⁺	8,11 x 10 ⁻⁸
polyP(3)-Ca ²⁺	8,86 x 10 ⁻⁸
polyP-Ca ²⁺ (1)	1,68 x 10 ⁻⁷
polyP-Ca ²⁺ (2)	8,80 x 10 ⁻⁸
polyP-Ca ²⁺ (3)	1,28 x 10 ⁻⁷

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

A parte real da condutividade foi obtida a partir do formalismo da permissividade. A figura 40 representa a condutividade *ac* em função da frequência, para os sistemas coacervados variando as concentrações de cálcio e polifosfato. Nota-se em todas as amostras um comportamento de independência da condutividade com a frequência na região de alta frequência. Este comportamento pode ser compreendido pela abordagem de Dyre (1988) para materiais desordenados (amorfo), em que o mecanismo de condução pode ser baseado no processo de *hopping* dos portadores de cargas a barreiras de energia livre aleatórias. Neste mecanismo denominado de Barreiras de Energia Livres Aleatórias (RFEB), o transporte de cargas é limitado pela presença de regiões amorfas que, conseqüentemente, induzem a formação de regiões com estados altamente localizados. Em termos de mobilidade de portadores de cargas, a presença de estados localizados nos materiais desordenados implica na existência de bandas de condução ao longo do volume do material, que por sua vez define que a energia desses estados localizados é suficientemente próxima. A condutividade $\sigma'(\omega)$ apresenta um patamar mínimo para baixas frequências onde se extrai o valor de condutividade *dc*, o qual independe da frequência. E em alta frequência surge um novo patamar constante a partir de uma dada frequência máxima. No entanto, para a maioria dos materiais, esse patamar em alta frequência não pode ser observado devido às limitações da faixa de frequência dos instrumentos de medidas (COUTO, 2011).

Figura 39 – Componente real da condutividade do sistema polyP-Ca²⁺ variando as concentrações de (a) polifosfato 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L⁻¹ e C_{Ca²⁺} = 0,3 mol.L⁻¹ e (b) CaCl₂ 0,1; 0,3 e 0,5 mol.L⁻¹ e C_{polyP} = 0,2 mol.L⁻¹.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

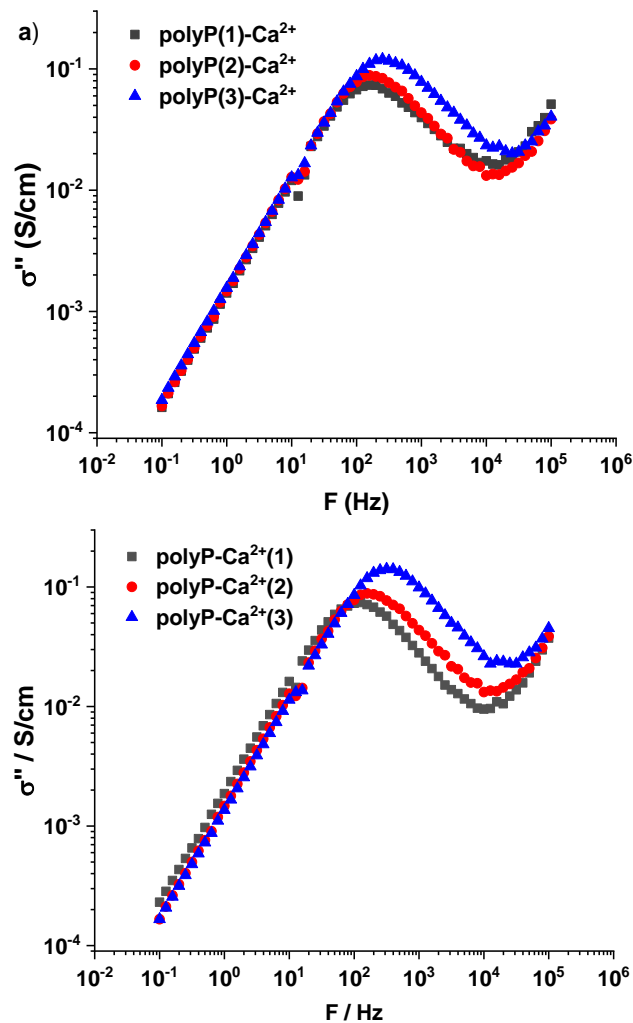
O platô observado na região de altas frequências (HF) acima de 10^2 Hz é atribuído a uma relaxação da condutividade dentro do material e relaciona-se à mobilidade iônica (SKOVROINSKI; DE OLIVEIRA; GALEMBECK, 2019). Em baixas frequências, o comportamento linear do gráfico, está relacionado a presença de efeitos de deslocamentos dos íons a longo alcance, os quais dão origem aos altos valores de ϵ'' . Visto que, para condutores iônicos, os expoentes da lei de potência $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^{-s}$ podem estar entre 0,5 e 1 indicando os caminhos ideais de longo alcance e o salto limitado de difusão (PRADHAN *et al.*, 2008).

Nota-se que o aumento da concentração do polyP e Ca²⁺ na matriz, provocou um aumento na condutividade do material. Essa observação corrobora com os resultados quantitativos obtidos através do ajuste do modelo de Havriliaki-Negami para os valores de s e para o tempo de relaxação “ τ ”. No entanto, um comportamento diferente é observado na região de baixas frequências (LF) para os dois gráficos. Na figura 40 (a) é possível observar uma

sobreposição das amostras, indicando que o mecanismo de condução não muda com a variação de polyP. Por outro lado, na figura 40 (b) nota-se que as linhas não se sobrepõem na região de LF, indicando que o aumento no cálcio influenciou no caminho livre médio e no mecanismo de condução das amostras, levando a compreensão de que há um aumento nos pontos de reticulação facilitando a mobilidade do portador de cargas e aumentando a condutividade.

O platô na região de HF, caracterizado por uma frequência crítica, indica a existência da condutividade ac . A frequência crítica pode ser bem observada como um pico de relaxação da parte imaginária da condutividade (σ'') em função da frequência, onde as frequências mais altas que a frequência de pico corresponde ao patamar da parte real da condutividade, e as frequências menores correspondem a região de dispersão da condutividade real. A figura 41 mostra o deslocamento do pico de relaxação nos diferentes sistemas. Nota-se que f_{max} aumenta com o aumento da quantidade de polyP e Ca^{2+} no sistema, conforme os dados da tabela 10.

Figura 40 – Componente imaginária da condutividade do sistema polyP- Ca^{2+} variando as concentrações de (a) polifosfato 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L⁻¹ e $C_{Ca^{2+}} = 0,3$ mol.L⁻¹ e (b) $CaCl_2$ 0,1; 0,3 e 0,5 mol.L⁻¹ e $C_{polyP} = 0,2$ mol.L⁻¹.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Os valores de frequência crítica obtidos para as amostras indicam um aumento no valor dessa frequência à medida que aumentam as concentrações de polyP e cálcio no sistema, tabela 10. De acordo com DE ARAÚJO *et al.*, (2015) o valor da frequência crítica é inversamente proporcional ao tempo mínimo necessário para o portador de carga cruzar a amostra. Dessa forma, o aumento de polyP e Ca^{2+} leva a um menor tempo de deslocamento dos portadores de carga no processo de transferência de carga entre os eletrodos, esse resultado está em coerência com a diminuição do tempo de relaxação (τ), à medida que aumenta a concentração de polyP e Cálcio.

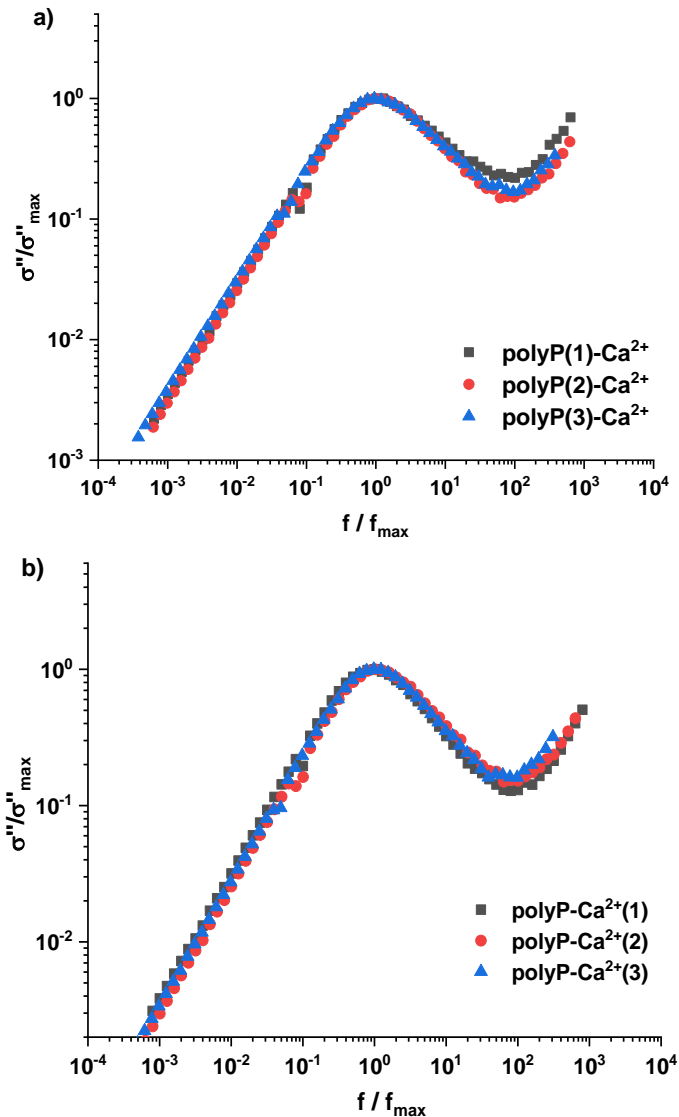
Tabela 10 – Frequência de pico na condutividade imaginária para os coacervados de polyP- Ca^{2+} .

Amostras	Frequência de pico em σ'' (f) (Hz)
polyP(1)- Ca^{2+}	157,0
polyP(2)- Ca^{2+}	161,0
polyP(3)- Ca^{2+}	264,2
polyP- Ca^{2+} (1)	125,2
polyP- Ca^{2+} (2)	157,0
polyP- Ca^{2+} (3)	323,2

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Através do gráfico *master* da parte imaginária da condutividade, onde tem-se $\sigma''/\sigma''_{max} \times \omega/\omega_{max}$, é possível visualizar melhor o efeito do aumento da concentração de polyP e cálcio nos sistemas, figura 42. Para os sistemas em que ocorre apenas uma variação na mobilidade dos portadores de cargas, todos os gráficos iriam se sobrepor (DYRE; SCHRODER, 2000). No entanto, nota-se que para os sistemas em estudo, há uma não sobreposição mais evidente na região acima da frequência de pico, indicando uma modificação provocada pelo polyP na figura 42 (a) e pelo cálcio na figura 42 (b), alterando assim a frequência característica do patamar superior, assim como o valor da condutividade. Uma não sobreposição mais discreta é observada na região abaixo da frequência de pico, indicando que estão ocorrendo alterações nas relaxações dipolares, revelando mudanças nos caminhos de condutividade do gel (DIOSA *et al.*, 2004).

Figura 41 – Gráfico master da parte imaginária da condutividade para os coacervados polyP-Ca²⁺ variando as concentrações de (a) polifosfato 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L⁻¹ e C_{Ca²⁺} = 0,3 mol.L⁻¹ e (b) CaCl₂ 0,1; 0,3 e 0,5 mol.L⁻¹ e C_{polyP} = 0,2 mol.L⁻¹.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

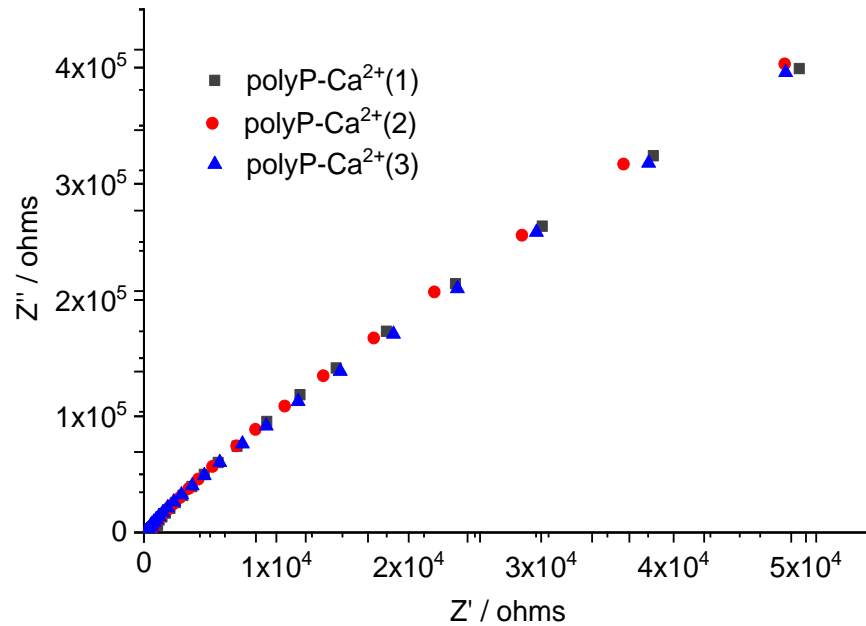
5.6.1.2 Impedância Complexa do sistema polyP-Ca²⁺

O estudo do formalismo da impedância complexa contribui para compreensão dos fenômenos envolvidos nas respostas dielétricas dos materiais, como os efeitos de interior e de superfície (NEAGU *et al.*, 2000). Para análise da resposta elétrica através da EIC, geralmente utiliza-se o diagrama de Nyquist, uma função no plano complexo (Z' vs. Z'').

A figura 43 mostra o gráfico do tipo Nyquist da impedância complexa para os coacervados de polyP-Ca²⁺. Diferentemente da maioria dos materiais que apresentam a formação de um semicírculo, nesse gráfico não foi possível observá-lo. Este impedimento à

formação do semicírculo é proveniente da forte contribuição da reatância capacitiva (Z''), isto é, forte caráter capacitivo em baixas frequências, tal comportamento pode ser associado à polarização do eletrodo observada no gráfico da permissividade, sugerindo que a condução na amostra é de natureza iônica (DEVIANNAPOORANI *et al.*, 2013).

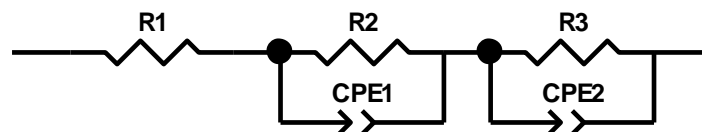
Figura 42 – Gráfico Nyquist da impedância complexa para coacervados variando as concentrações de CaCl_2 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L⁻¹ e $C_{\text{polyP}} = 0,2$ mol.L⁻¹.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

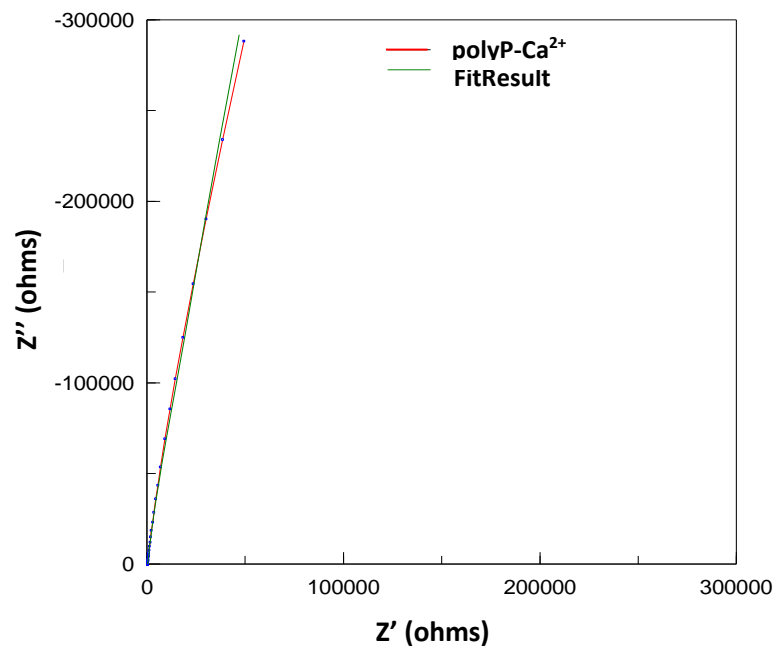
O modelo de circuito equivalente (CE) é bastante utilizado para o estudo da resposta elétrica em condutores iônicos. A partir deste modelo os dados de impedância podem ser ajustados construindo um circuito composto por elementos como resistências R e elemento de fase constante (CPE), cuja resposta elétrica seja semelhante às das amostras estudadas (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005). A impedância dos coacervados de polyP-Ca²⁺ foi modelada através de um circuito (R(RCPE)(RCPE)), figura 44. A figura 45 mostra o gráfico de Nyquist após ajuste do circuito equivalente realizado no software Zview versão 2.9C.

Figura 43 – Circuito equivalente (R(RCPE)(RCPE))



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Figura 44 – Gráficos Nyquist da impedância complexa e seu ajuste de circuito equivalente para amostra polyP-Ca²⁺.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

O R1 corresponde a resistência descompensada, de contatos elétricos; o segundo termo composto por R2 e um elemento de fase constante CPE1 em paralelo, corresponde à relaxação de volume da amostra; e o terceiro termo composto por uma resistência R3 e um elemento de fase constante CPE2, corresponde a relaxação de interface e tem relação com a polarização do eletrodo devido a difusão dos portadores de carga livres.

O elemento de fase constante CPE fornece um melhor ajuste para os efeitos de capacitância correspondentes à distribuição de tempos de relaxação. A equação 34 descreve a impedância do CPE, para um ângulo de fase $-(90^\circ n)$ (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_0(i\omega)^n} \quad \text{eq. 34}$$

O valor do coeficiente n está relacionado ao comportamento do CPE. Portanto, para um processo de difusão que possui características de resistência devido à migração de espécies, e característica de capacitor devido à polarização interfacial, o valor de n que melhor descreve o processo de difusão é um valor intermediário, $n=0,5$, o qual corresponde a um ângulo de 45° (CHOI *et al.*, 2019). Neste caso, o CPE é o elemento de Warburg, W.

A tabela 11 apresenta os valores dos parâmetros utilizados para o ajuste do modelo de circuitos aos dados experimentais dos coacervados.

Tabela 11 – Parâmetros utilizados nos ajustes de circuito equivalente para os coacervados de polyP-Ca²⁺.

Amostra	R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE1		R3 (Ω)	CPE2	
			Y1 (S)	n1		Y2 (S)	n2
polyP(1)-Ca ²⁺	369,8 ±	2,93.10 ⁶ ±	4,05.10 ⁻⁶ ±	1,03 ±	3,92. 10 ⁴ ±	1,29.10 ⁻⁵ ±	0,818
	6,8	1,22.10 ⁶	4,26.10 ⁻⁷	0,13	7,91. 10 ³	1,32.10 ⁻⁵	± 0,0485
polyP(2)-Ca ²⁺	323,4 ±	3,33.10 ⁶ ±	4,09.10 ⁻⁶ ±	1,03 ±	3,74. 10 ⁴ ±	1,51.10 ⁻⁵ ±	0,814
	3,9	2,40.10 ⁶	2,92.10 ⁻⁷	0,082	3,32.10 ⁴	1,16.10 ⁻⁵	± 0,0342
polyP(3)-Ca ²⁺	230,7 ±	2,08.10 ⁶ ±	4,66.10 ⁻⁶ ±	1,04 ±	4,23. 10 ⁴ ±	1,28.10 ⁻⁵ ±	0,819
	1,9	7,83.10 ⁵	2,48.10 ⁻⁷	0,059	2,09.10 ⁴	5,28.10 ⁻⁶	± 0,0217
polyP-Ca ²⁺ (1)	387,8 ±	3,06.10 ⁶ ±	5,98.10 ⁻⁶ ±	1,04 ±	5,80. 10 ⁴ ±	1,66.10 ⁻⁵ ±	0,825
	6,8	2,80.10 ⁶	4,07.10 ⁻⁷	0,045	2,91. 10 ⁴	3,44.10 ⁻⁶	± 0,0485
polyP-Ca ²⁺ (2)	323,4 ±	3,33.10 ⁶ ±	4,09.10 ⁻⁶ ±	1,03 ±	3,74. 10 ⁴ ±	1,51.10 ⁻⁵ ±	0,824
	3,9	2,41.10 ⁶	2,92.10 ⁻⁷	0,082	3,32.10 ⁴	1,16.10 ⁻⁵	± 0,0342
polyP-Ca ²⁺ (3)	202,2 ±	2,44.10 ⁶ ±	4,1.10 ⁻⁶ ±	1,03 ±	4,52. 10 ⁴ ±	1,22.10 ⁻⁵ ±	0,834
	1,8	8,55.10 ⁵	1,66.10 ⁻⁷	0,047	1,71.10 ⁴	5,03.10 ⁻⁶	± 0,0112

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

De acordo com os valores obtidos para o ajuste do circuito elétrico escolhido, verifica-se uma menor resistência de volume à medida que aumenta a concentração de polyP e cálcio nos sistemas. Uma menor resistência de volume significa uma maior condutividade *ac* para o próton, concordante com os resultados experimentais de $\sigma'(f)$. Entretanto, os resultados obtidos para as amostras intermediárias polyP(2)-Ca²⁺ e polyP-Ca²⁺(2) são discordantes dos resultados experimentais da condutividade, visto que uma maior resistência de volume, como o modelo de circuitos equivalentes aponta, levaria a um menor valor de condutividade nos regimes de alta frequência, porém observa-se um aumento da condutividade no gráfico. Isso pode ser compreendido devido a falhas no ajuste resultando num maior erro, sendo necessário projetar um modelo mais complexo que diminua o erro.

Na região de interfaces, observa-se uma diminuição da resistência R3, refletindo no comportamento da condutividade *dc* observado no formalismo da permissividade. Essa diminuição, está relacionada com a diminuição simultânea da capacitância interfacial do CPE, reflexo da menor polarização de cargas espaciais. No entanto, para as amostras com maiores concentrações de Ca²⁺ e polyP (polyP(3)-Ca²⁺ e polyP-Ca²⁺(3)), houve um aumento da

resistência, sendo contraditório com o comportamento da condutividade $\sigma'(f)$, neste caso o ajuste aponta para um aumento do caráter capacitivo e da polarização do eletrodo.

Valores de condutividade dc podem ser calculados através da equação 35, utilizando os parâmetros obtidos no ajuste de circuito equivalente.

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{(R_1 + R_2 + R_3) \times A} \quad \text{Eq. 35}$$

O parâmetro d corresponde à largura da cela, e o parâmetro A é a área de contato entre o eletrodo e o material. R_1 , R_2 e R_3 são o somatório das resistências, isto é, a resistência total da cela. Os valores de σ_{dc} no formalismo da impedância são fornecidos na tabela 12 juntamente com os valores obtidos experimentalmente pelo gráfico de $\sigma'(f)$, para um valor $d/A = 0,6841 \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 12 – Valores de condutividade dc para os coacervados através do formalismo de impedância complexa.

Amostras	σ_{dc} circuitos equivalentes (S/cm)	σ_{dc} condutividade real (S/cm)	Erro %
polyP(1)-Ca ²⁺	2,30 x 10 ⁻⁷	9,39 x 10 ⁻⁸	114,9
polyP(2)-Ca ²⁺	2,03 x 10 ⁻⁷	8,11 x 10 ⁻⁸	129,1
polyP(3)-Ca ²⁺	3,22 x 10 ⁻⁷	8,86 x 10 ⁻⁸	263,4
polyP-Ca ²⁺ (1)	2,19 x 10 ⁻⁷	1,68 x 10 ⁻⁷	30,3
polyP-Ca ²⁺ (2)	2,03 x 10 ⁻⁷	8,80 x 10 ⁻⁸	130,6
polyP-Ca ²⁺ (3)	2,75 x 10 ⁻⁷	1,28 x 10 ⁻⁷	114,8

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

A partir dos valores obtidos para σ_{dc} através do circuito equivalente, é possível perceber um erro acentuado entre os valores de σ_{dc} no formalismo da impedância e os valores obtidos experimentalmente. Essa diferença pode ocorrer devido à falta de exatidão obtida no modelo de circuitos equivalentes, mostrando que esse modelo apresenta descrição semi-quantitativa dos sistemas. Entretanto, a tendência observada está em concordância com a análise obtida no formalismo da permissividade dielétrica.

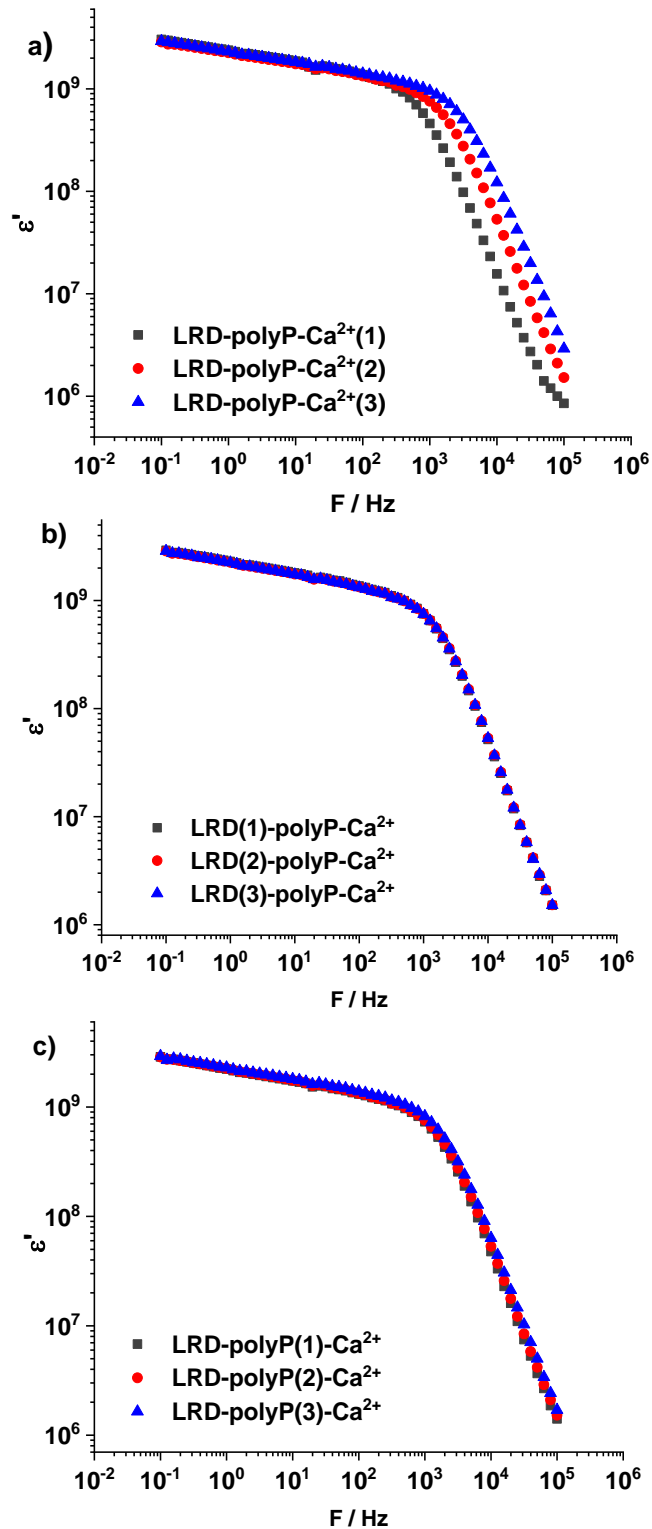
5.6.2 Sistema LRD-polyP-Ca²⁺

5.6.2.1 Permissividade dielétrica e Condutividade ac do sistema LRD-polyP-Ca²⁺

A parte real (ϵ') da permissividade dielétrica dos sistemas variando a concentração de Laponita, polyP e CaCl₂ apresentou um comportamento semelhante aos coacervados polyP-Ca²⁺, onde altos valores de ϵ' nas regiões de baixa frequência apontam para a polarização de

cargas espaciais. Esta polarização pode ser compreendida novamente pela migração de íons na amostra. A figura 46 mostra a parte real da permissividade (ϵ') em função da frequência para coacervados LRD-polyP-Ca²⁺.

Figura 45 – Perda dielétrica em diferentes concentrações (a) LRD 2%, $C_{\text{polyP}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_{\text{Ca}^{2+}} = (1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$; (b) Laponita (1, 2 e 3%), C_{polyP} e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) LRD 2%, polifosfato ($1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

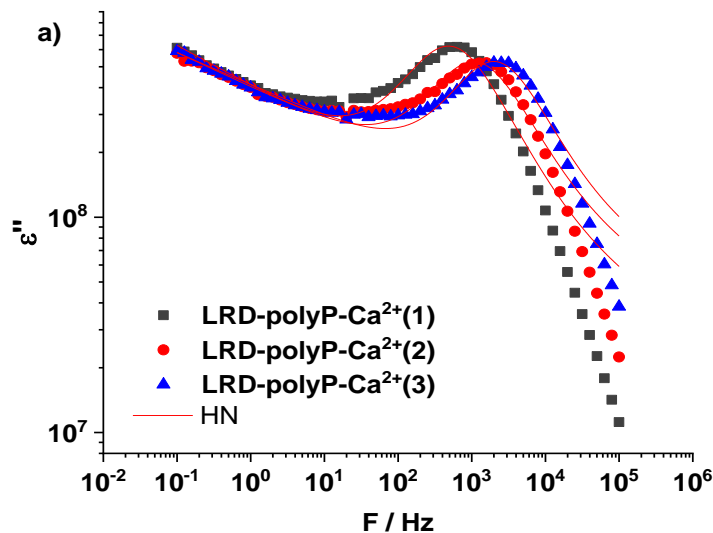


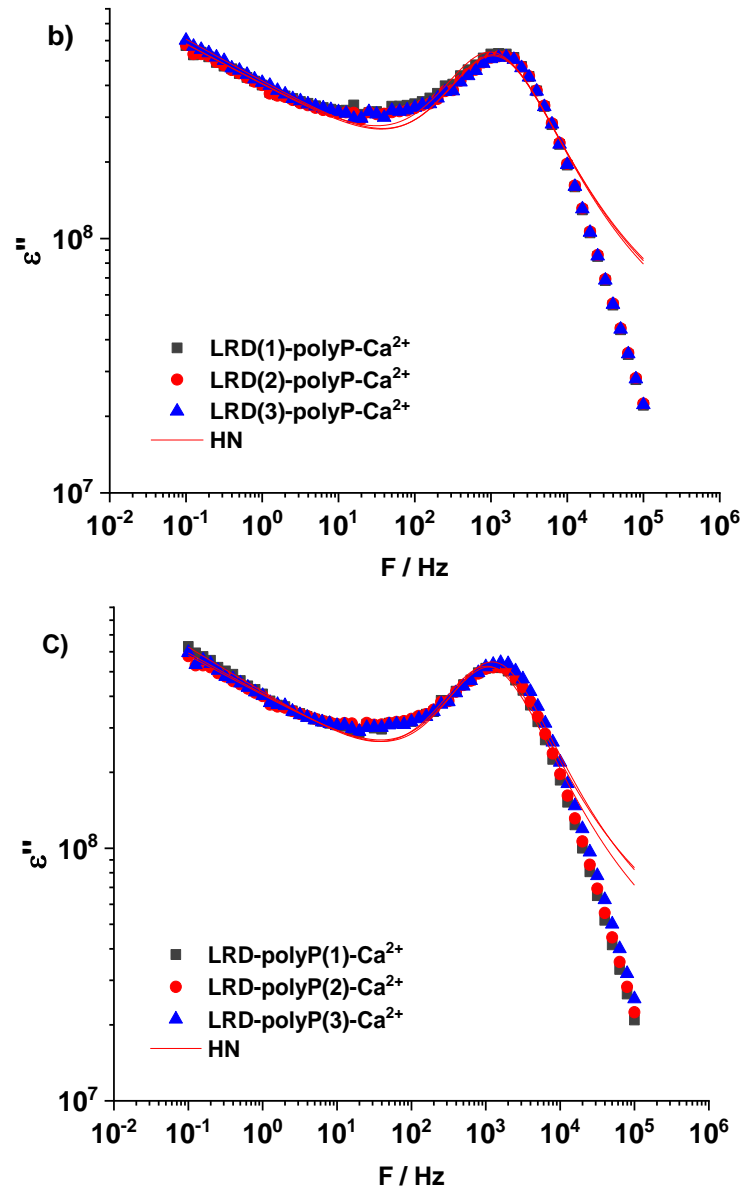
Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

O aumento da concentração de cálcio do Ca^{2+} no sistema provoca modificações na resposta dielétrica em altas frequências, Figura 46 (a). Com o aumento da quantidade de Ca^{2+} , há um aumento no valor de ϵ'' nas altas frequências, isto pode estar associado ao mecanismo de relaxação de alta frequência (HFR), o qual ocorre numa faixa de frequência característica de relaxação de condutividade *ac* do tipo *hopping* de espécies de H^+ (OLIVEIRA, 2008; DIOSA *et al.*, 2004). Nas figuras 46 (b) e (c) nenhuma mudança significativa foi observada para o valor de ϵ'' , isso revela que não houve mudança nos caminhos de condução com o aumento da Laponita e polyP, indicando que há uma saturação nas interações tanto para a LRD quanto para o polyP.

As relaxações de condutividade para os sistemas LRD-polyP- Ca^{2+} podem ser visualizadas no gráfico da parte imaginária da permissividade (ϵ'') em função da frequência, figura 47. A perda dielétrica dependente da frequência é uma característica essencial do transporte de salto dos portadores de carga, isso implica que o salto dos portadores de carga desempenha um papel importante na modificação dos processos de transporte que ocorrem no material (REDDY *et al.*, 2011).

Figura 46 – Parte imaginária da permissividade em diferentes concentrações de (a) LRD 2%, $C_{\text{polyP}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_{\text{Ca}^{2+}} = (1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$; (b) Laponita (1, 2 e 3%), C_{polyP} e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) LRD 2%, polifosfato ($1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.





Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Processos de relaxação podem ser observados no sistema LRD-polyP-Ca²⁺ numa região de alta frequência que ocorre em torno de 10^3 e 10^4 Hz para todos os sistemas. Nota-se que o aumento da concentração de cálcio no sistema LRD-polyP promove mudanças no comportamento dielétrico do material, isto é, com o aumento da concentração de Cálcio, há uma diminuição no tempo de relaxação da amostra, conforme mostra a figura 47 (a). O mecanismo de relaxação em alta frequência pode ser atribuído a um mecanismo dipolar relacionado às moléculas de água ligadas à rede polimérica (SKOVROINSKI; DE OLIVEIRA; GALEMBECK, 2019). Desta forma compreende-se que o arranjo supramolecular formado por Laponita, polifosfato e íons de cálcio poderá formar uma rede a qual os clusters de LRD-polyP

podem estar ligados através de pontes via íons de cálcio aumentando os caminhos de condução por onde ocorre a difusão de espécies de H^+ .

Nas figuras 47 (b) e 47 (c) nota-se que o tempo de relaxação não se altera significativamente com o aumento das concentrações de Laponita ou Polifosfato. Altos valores de ϵ'' em baixas frequências foram atribuídos ao movimento de carga livre dentro da amostra, indicando maior valor de condutividade dc , esse comportamento é característico de sistemas poliméricos condutores iônicos (SKOVROINSKI; DE OLIVEIRA; GALEMBECK, 2019).

Os parâmetros calculados através do ajuste à expressão de Havriliak-Negami (HN) e do termo de condutividade de Jonscher ($A\omega^{-s}$) para o pico de relaxação em cada amostra estão descritos na tabela 13.

Os altos valores de s encontrados nas amostras LRD-polyP- Ca^{2+} , indicam uma menor tortuosidade nos caminhos de condução dos coacervados à medida que se aumenta os componentes no sistema. Os resultados obtidos para as amostras em que houve variação de cálcio revelam que o aumento do cálcio nos sistemas contribui para melhorias nos caminhos de condução, visto que quanto mais o parâmetro s se aproxima de 1, mais ideal é o movimento de carga na amostra. Para os sistemas em que variou-se as concentrações de Laponita e polyP, observou-se uma mudança discreta no valor de s .

Tabela 13 – Parâmetros obtidos através do ajuste da equação de Havriliak-Negami e Jonscher para o sistema LRD-polyP- Ca^{2+} variando as concentrações de cálcio $C_{Ca^{2+}} = (1.10^{-2}, 5.10^{-2}$ e 1.10^{-1} mol.L $^{-1}$), Laponita (1, 2 e 3%) e polyP ($1.10^{-2}, 5.10^{-2}$ e 1.10^{-1} mol.L $^{-1}$).

Parâmetros						
Amostras	A	s	$\tau_1(s)$	α_1	β_1	$\Delta\epsilon'_1$
Varição de Cálcio						
LRD-polyP-Ca^{2+}(1)	0,490±	0,815 ±	3,08.10 $^{-4}$ ±	0,109 ±	1 ±	1,17. 10 9 ±
	0,0110	0,0128	6,18.10 $^{-5}$	0,0516	0,153	7,20. 10 7
LRD-polyP-Ca^{2+}(2)	0,460±	0,842 ±	1,39.10 $^{-4}$ ±	0,105 ±	1 ±	9,31. 10 8 ±
	0,00961	0,0102	3,14.10 $^{-5}$	0,0582	0,174	6,31. 10 7
LRD-polyP-Ca^{2+}(3)	0,462	0,852 ±	7,50.10 $^{-5}$ ±	0,0764 ±	1 ±	8,92. 10 8 ±
	±0,00862	0,00807	1,50.10 $^{-5}$	0,0543	0,161	5,22. 10 7
Varição de Laponita						
LRD(1)-polyP-Ca^{2+}	0,461±	0,843 ±	1,51.10 $^{-4}$ ±	0,116 ±	1 ±	9,72. 10 8 ±
	0,0102	0,0109	3,58.10 $^{-5}$	0,0596	0,180	6,91. 10 7

LRD(2)-polyP-Ca²⁺	0,460±	0,842 ±	1,39.10 ⁻⁴ ±	0,105 ±	1 ±	9,31. 10 ⁸ ±
	0,00965	0,0102	3,14.10 ⁻⁵	0,0582	0,174	6,31. 10 ⁷
LRD(3)-polyP-Ca²⁺	0,479±	0,835 ±	1,38.10 ⁻⁴ ±	0,106 ±	1 ±	9,22. 10 ⁸ ±
	0,00931	0,00961	3,05.10 ⁻⁵	0,0564	0,168	5,90. 10 ⁷
Varição de polifosfato						
LRD-polyP(1)-Ca²⁺	0,491±	0,823 ±	1,44.10 ⁻⁴ ±	0,111 ±	1 ±	9,60. 10 ⁸ ±
	0,00890	0,00942	2,92.10 ⁻⁵	0,0518	0,155	5,52. 10 ⁷
LRD-polyP(2)-Ca²⁺	0,460±	0,842 ±	1,39.10 ⁻⁴ ±	0,104 ±	1 ±	9,31. 10 ⁸ ±
	0,00965	0,0102	3,14.10 ⁻⁵	0,0582	0,174	6,31. 10 ⁷
LRD-polyP(3)-Ca²⁺	0,469±	0,838±	1,22.10 ⁻⁴ ±	0,0939 ±	1 ±	9,72. 10 ⁸ ±
	0,00891	0,00923	2,39.10 ⁻⁵	0,0516	0,153	5,62. 10 ⁷

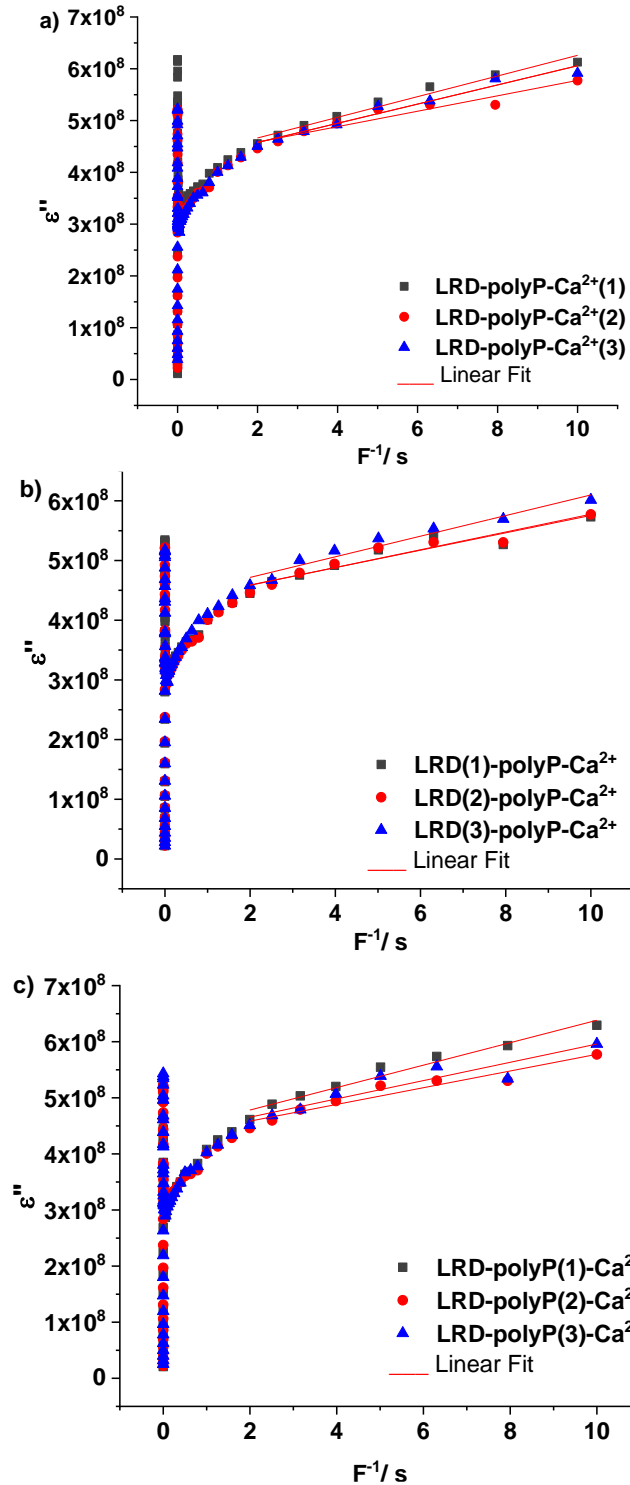
Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Os parâmetros α_1 e β_1 referem-se ao alargamento simétrico e assimétrico da função de relaxação e estão relacionados ao grau de desordem macroscópica do sistema. Nota-se que os sistemas apresentam valores muito próximos para os parâmetros α_1 e β_1 , indicando que os picos podem surgir de mecanismos de relaxamento semelhantes para essas amostras (SKOVROINSKI; DE OLIVEIRA; GALEMBECK, 2019).

Menores tempo de relaxação estão associados a maior mobilidade do portador de cargas dentro da amostra (TAILOR *et al.*, 2022). Os resultados obtidos para t_1 através do ajuste mostram que o aumento na concentração de cada componente provocou uma diminuição no tempo de relaxação, este resultado é mais nítido para as amostras em que houve aumento na concentração de cálcio.

A condutividade dc do material foi determinada através do aumento linear de ϵ'' em função do inverso da frequência, onde foi selecionado os 8 últimos pontos referentes a região linear, figura 48.

Figura 47 - Relação da perda dielétrica com o inverso da frequência para os coacervados LRD-polyP-Ca²⁺ em diferentes concentrações de (a) LRD 2%, C_{polyP} = 5.10⁻² mol.L⁻¹ C_{Ca²⁺} = (1.10⁻², 5.10⁻² e 1.10⁻¹ mol.L⁻¹); (b) Laponita (1, 2 e 3%), C_{polyP} e C_{Ca²⁺} = 5.10⁻² mol.L⁻¹; (c) LRD 2%, polifosfato (1.10⁻², 5.10⁻² e 1.10⁻¹ mol.L⁻¹) e C_{Ca²⁺} = 5.10⁻² mol.L⁻¹.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Os valores de condutividade dc experimentais obtidos através da relação da perda dielétrica com o inverso da frequência estão descritos na tabela 14.

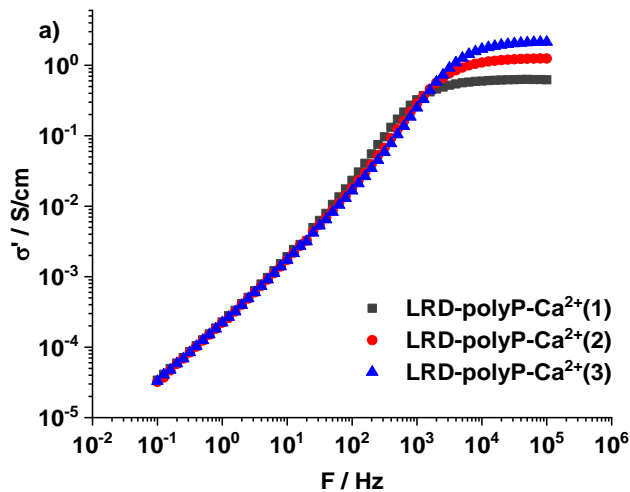
Tabela 14 – Dados da condutividade dc obtidos do gráfico da perda dielétrica com o inverso da frequência.

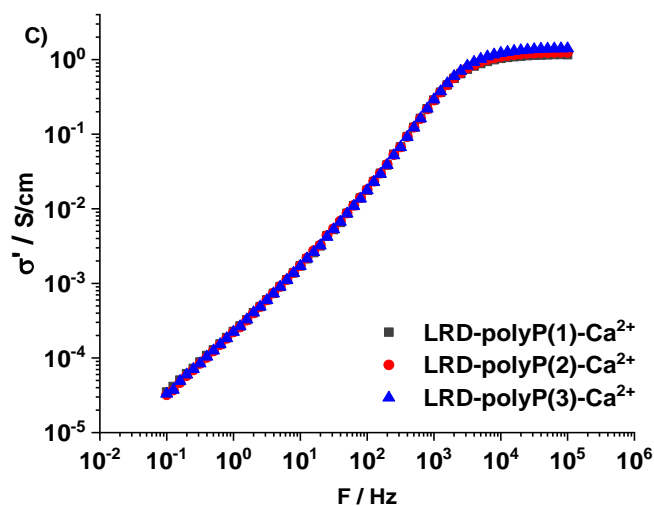
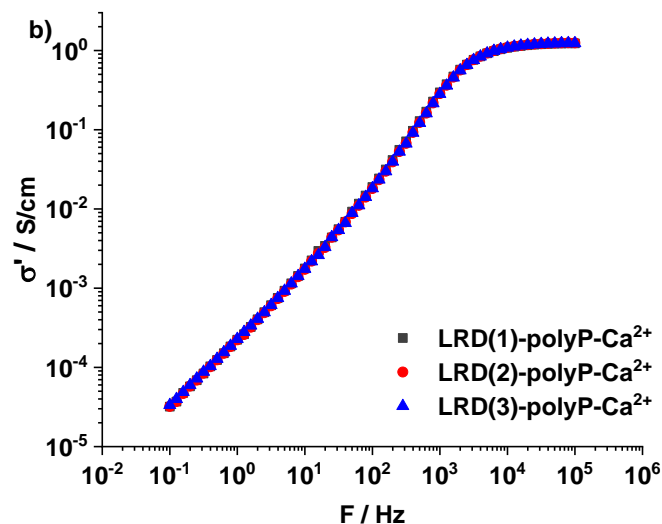
Amostras	σ_{dc} (S/cm)
LRD-polyP-Ca ²⁺ (1)	$1,10 \cdot 10^{-7}$
LRD-polyP-Ca ²⁺ (2)	$8,30 \cdot 10^{-8}$
LRD-polyP-Ca ²⁺ (3)	$1,03 \cdot 10^{-7}$
LRD(1)-polyP-Ca ²⁺	$8,11 \cdot 10^{-8}$
LRD(2)-polyP-Ca ²⁺	$8,30 \cdot 10^{-8}$
LRD(3)-polyP-Ca ²⁺	$9,56 \cdot 10^{-8}$
LRD-polyP(1)-Ca ²⁺	$1,11 \cdot 10^{-7}$
LRD-polyP(2)-Ca ²⁺	$8,23 \cdot 10^{-8}$
LRD-polyP(3)-Ca ²⁺	$9,06 \cdot 10^{-8}$

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

A parte real da condutividade foi obtida a partir do formalismo da permissividade. A figura 49 representa a condutividade *ac* em função da frequência, para os sistemas coacervados variando as concentrações de Cálcio, Laponita e Polifosfato.

Figura 48 – Condutividade *ac* para amostras de coacervado variando as concentrações de (a) LRD 2%, $C_{\text{polyP}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_{\text{Ca}^{2+}} = (1 \cdot 10^{-2}, 5 \cdot 10^{-2} \text{ e } 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$; (b) Laponita (1, 2 e 3%), C_{polyP} e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) LRD 2%, polifosfato ($1 \cdot 10^{-2}, 5 \cdot 10^{-2} \text{ e } 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.





Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Neste gráfico podem ser observadas três características importantes: (i) o comportamento das amostras na LF, (ii) um platô na região de HF e (iii) a frequência crítica no platô de HF. Na região de LF não é possível observar um regime de condutividade independente da frequência devido ao empilhamento de cargas na interface eletrodo-amostra. No entanto, uma tendência pode ser compreendida através da análise da permissividade real em função da frequência, onde observa-se altos valores de ϵ' na região de baixa frequência. Nesta região predominam os efeitos de interface, isto é, a polarização do eletrodo que é característico de materiais condutores iônicos.

Uma outra característica observada na HF é a sobreposição dos gráficos nas amostras em que variou-se Laponita e polyP, indicando que o aumento composicional desses componentes não modificou os caminhos de condução. Para as amostras em que variou-se cálcio, nota-se uma não sobreposição na região abaixo da frequência crítica. Esse comportamento pode ser compreendido como mudanças no livre caminho médio, de modo que

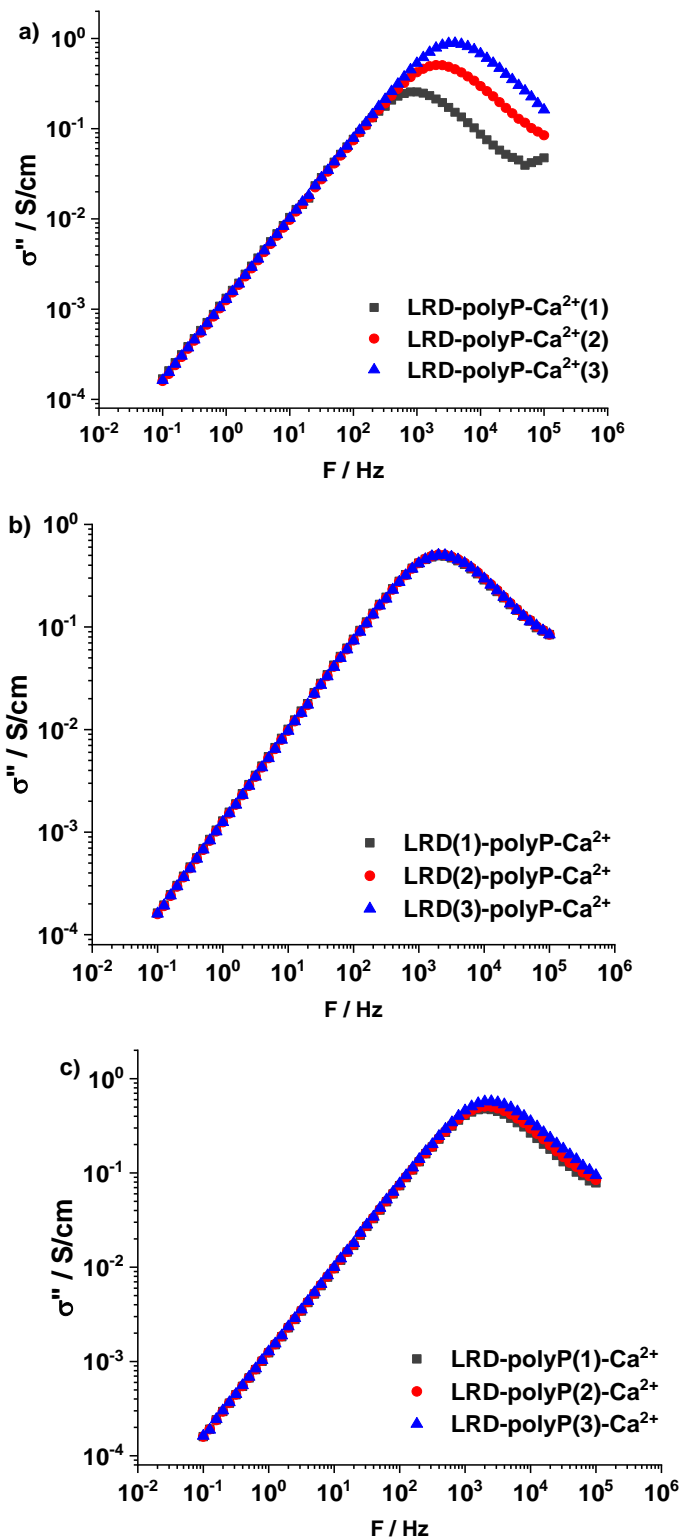
maiores concentrações de cálcio favorece a formação de mais pontos de reticulação, facilitando a mobilidade dos prótons e influenciando na condutividade, essa observação está em conformidade com os resultados obtidos para o parâmetro s obtido através do ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami.

O patamar observado em HF (10^4 e 10^5 Hz) para todas as amostras de LRD-polyP- Ca^{2+} é atribuído a um relaxamento da condutividade dentro do material e está relacionado a mobilidade iônica, a qual os portadores de cargas podem fluir através das vias de condução existentes ao longo de toda a amostra (condutividade dc) (DYRE, 1988; DE ARAÚJO *et al.*, 2015).

Observa-se na figura 49 (a) que o aumento da concentração do cálcio na matriz, aumenta a condutividade do material, mostrando concordância com os valores obtidos para os parâmetros s e t_1 , que apresentaram melhores caminhos de condução e menor tempo de relaxação, respectivamente. Já na figura 49 (b) e (c) nota-se que o aumento na concentração de Laponita e polyP, não influenciou significativamente no valor de condutividade, assim como observado nos valores dos parâmetros s e t_1 , onde houve pequenas variações. Os estudos de Mendes *et al.*, (2006) mostraram que os géis de polifosfato possuem prótons como portador de carga, com isso compreende-se que a Laponita não ocupa sítios de *hopping* dos prótons, embora as cadeias de polifosfato interajam se ligando em suas bordas. Portanto, como os coacervados são sistemas deficientes em água livre, a condução de carga através do próton pode ocorrer predominantemente em sítios de polifosfato. O aumento na concentração de polifosfato não altera a condutividade do material devido a quantidade de íons de Ca^{2+} presente no meio ser suficiente para saturar os íons de polifosfato disponíveis em todas as amostras.

A frequência crítica pode ser bem observada como um pico de relaxação da parte imaginária da condutividade (σ'') em função da frequência. Onde as frequências mais altas que a frequência de pico corresponde ao patamar da parte real da condutividade, e as frequências menores corresponde a região de dispersão da condutividade real. A figura 50 mostra o deslocamento do pico de relaxação nos diferentes sistemas.

Figura 49 – Parte imaginária da condutividade para amostras de coacervado variando as concentrações de (a) LRD 2%, $C_{\text{polyP}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_{\text{Ca}^{2+}} = (1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$; (b) Laponita (1, 2 e 3%), $C_{\text{polyP}} \text{ e } C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) LRD 2%, polifosfato ($1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e $C_{\text{Ca}^{2+}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Nota-se que f_{max} apresenta maiores valores com o aumento da quantidade de cálcio no sistema, esse resultado está de acordo com os menores tempos de relaxação para os sistemas

com maiores força iônica. Já os sistemas em que varia-se as concentrações de Laponita e polyP os valores de f_{max} são semelhantes, assim como o tempo de relaxação, tabela 15.

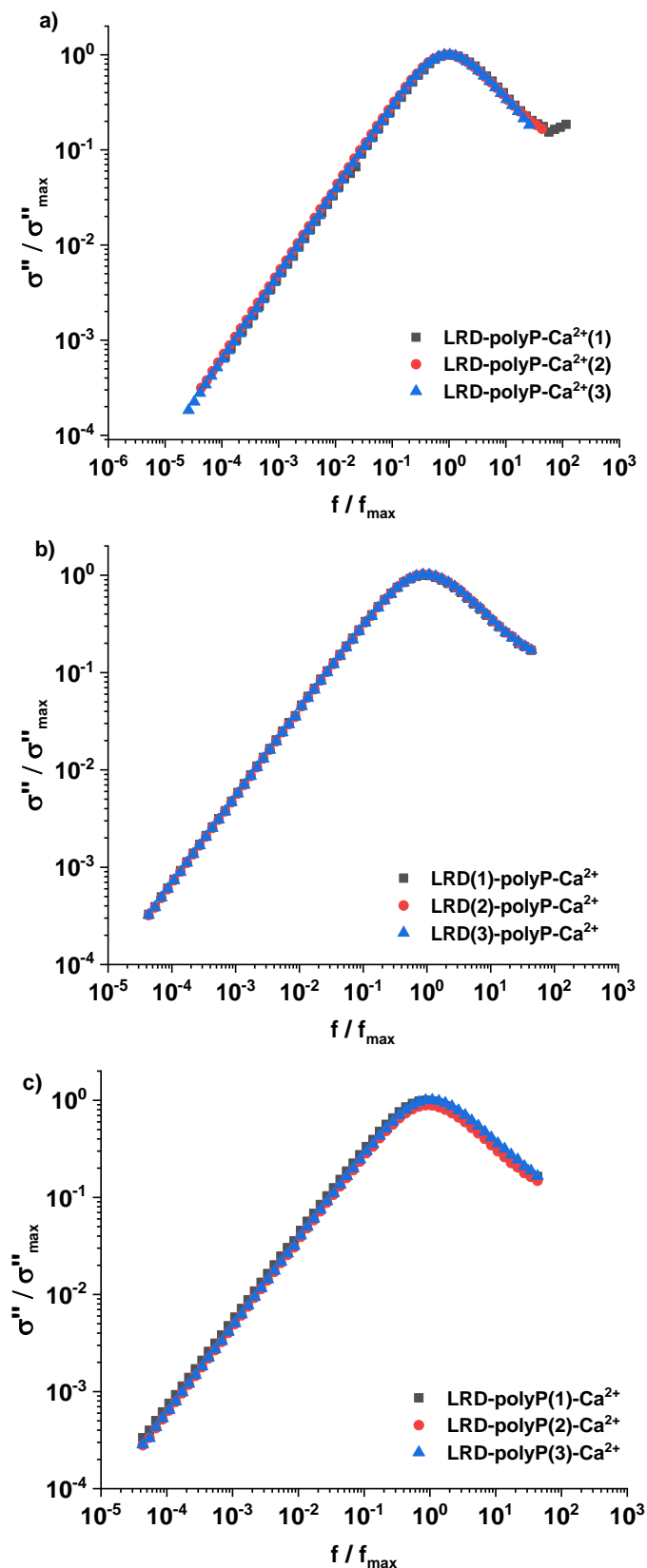
Tabela 15 – Frequência de pico na condutividade imaginária para os coacervados de LRD-polyP-Ca²⁺.

Amostras	Frequência crítica de HFR (Hz)
Variação de Cálcio	
LRD-polyP-Ca ²⁺ (1)	870,2
LRD-polyP-Ca ²⁺ (2)	2313,7
LRD-polyP-Ca ²⁺ (3)	3844,7
Variação de Laponita	
LRD (1)-polyP-Ca ²⁺	2313,7
LRD (2)-polyP-Ca ²⁺	2313,7
LRD (3)-polyP-Ca ²⁺	2313,7
Variação de PolyP	
LRD-polyP(1)-Ca ²⁺	2313,7
LRD-polyP(2)-Ca ²⁺	2313,7
LRD-polyP(3)-Ca ²⁺	2313,7

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Os efeitos do cálcio, Laponita e polyP foram avaliados através do gráfico *master* da parte imaginária da condutividade, figura 51. Diferentemente dos sistemas polyP-Ca²⁺ é possível observar que a sobreposição nesses sistemas é evidente, para a variação de Laponita e polifosfato. Isso indica que não estão ocorrendo mudanças na mobilidade dos portadores de cargas (DYRE; SCHRÖDER, 2000), assim os mecanismos de condução são semelhantes e independentes da concentração desses componentes. No entanto, observa-se claramente na fig. 51 (a) que há uma não sobreposição na região de baixa frequência devido a contribuição da polarização do eletrodo para a condutividade *ac*. E em alta frequência a não sobreposição pode ser atribuída aos saltos e movimentos de vibração dos íons em menor escala de tempo (PAL; GHOSH, 2019).

Figura 50 – Gráfico master da parte imaginária da condutividade para os coacervados LRD-polyP-Ca²⁺ variando as concentrações de (a) LRD 2%, C_{polyP}= 5.10⁻² mol.L⁻¹ C_{Ca²⁺} = (1.10⁻², 5.10⁻² e 1.10⁻¹ mol.L⁻¹); (b) Laponita (1, 2 e 3%), C_{polyP} e C_{Ca²⁺} = 5.10⁻² mol.L⁻¹; (c) LRD 2%, polifosfato (1.10⁻², 5.10⁻² e 1.10⁻¹ mol.L⁻¹) e C_{Ca²⁺} = 5.10⁻² mol.L⁻¹.



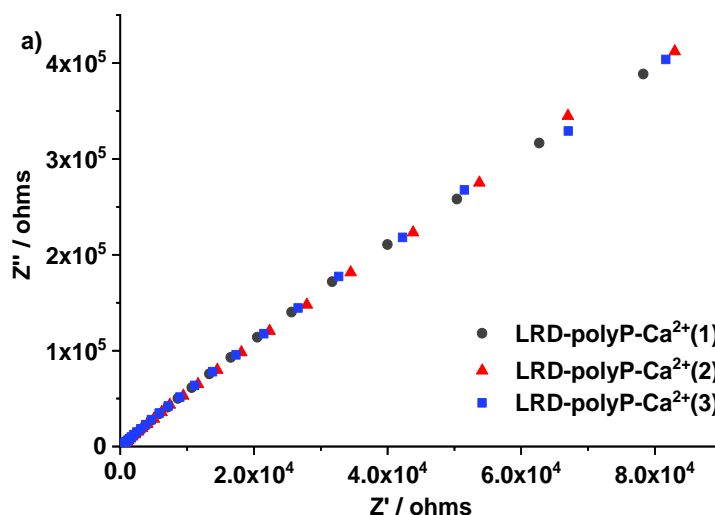
Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

5.6.2.2 Impedância Complexa do sistema LRD-polyP-Ca²⁺

A figura 52 mostra o diagrama Nyquist da impedância complexa para os coacervados LRD-polyP-Ca²⁺ em diferentes concentrações de Cálcio.

Assim como para os coacervados polyP-Ca²⁺, os coacervados de LRD-polyP-Ca²⁺ variando as concentrações de Cálcio, Laponita e polyP, não apresentaram formação de semicírculo, indicando predominância da difusão de espécies nas amostras. Neste caso, o impedimento à formação do semicírculo é proveniente da forte contribuição da reatância capacitiva (Z'') e pode estar associado à polarização do eletrodo observada no gráfico da permissividade.

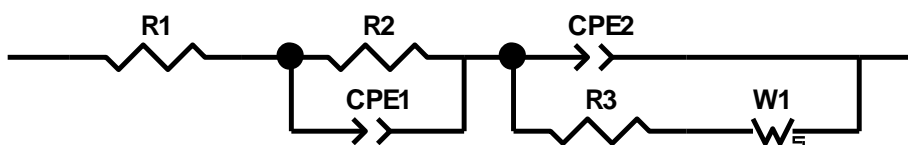
Figura 51 – Gráfico Nyquist da impedância complexa para coacervados variando as concentrações de (a) LRD 2%, $C_{\text{polyP}} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $C_{\text{Ca}^{2+}} = (1.10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ e } 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

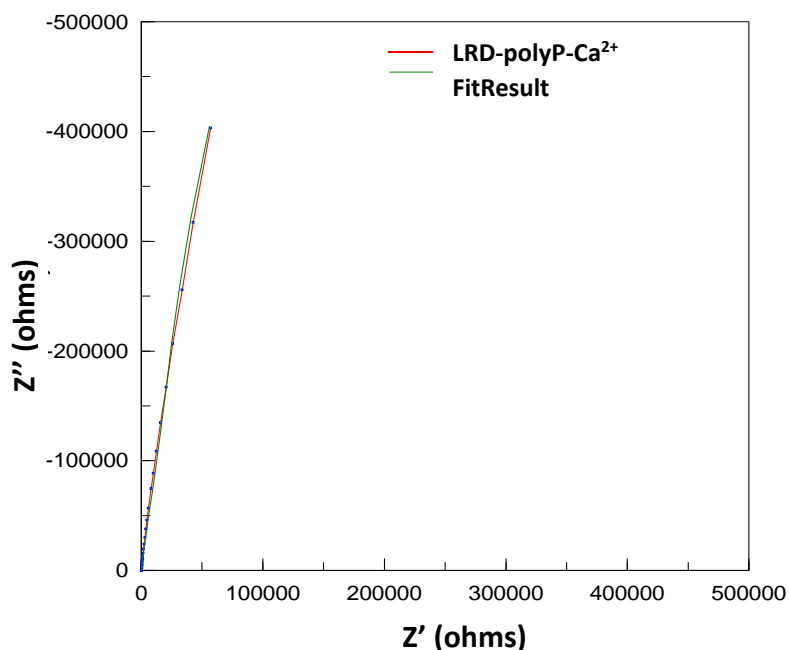
A impedância complexa Z^* dos sistemas LRD-polyP-Ca²⁺ foi analisada pelo modelo de circuitos equivalentes. Para esta análise foi proposto um circuito (R(RCPE)(CPE(RW))) a fim de obter melhorias em relação ao percentual de erro, foi utilizado um elemento de difusão de Warburg, que descreve melhor os sistemas em que não há formação de semicírculo, figura 53. Na figura 54 é apresentado o gráfico que representa o ajuste para as amostras LRD-polyP-Ca²⁺.

Figura 52 – Circuito equivalente (R(RCPE)(CPE(RW)))



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Figura 53 – Gráficos Nyquist da impedância complexa e seu ajuste de circuito equivalente para amostra LRD-polyP-Ca²⁺.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

A tabela 16 apresenta os valores dos parâmetros utilizados para o ajuste do modelo de circuitos aos dados experimentais dos coacervados variando as concentrações de cálcio, Laponita e polyP. De acordo com os resultados obtidos para o ajuste do circuito equivalente em cada sistema variando as concentrações dos componentes, foi possível observar que o aumento dos componentes em cada sistema levou a uma menor resistência de volume R_2 . Esse resultado está em concordância com o gráfico da condutividade ac para o próton, onde menores valores de resistência significam uma maior condutividade. É possível observar uma diminuição significativa da resistência com o aumento de cálcio, assim como o aumento da condutividade está mais nítido no gráfico dos sistemas variando cálcio do que para os sistemas variando Laponita e polyP.

Na região de interface observa-se uma diminuição da resistência R_3 para as amostras LRD-polyP-Ca²⁺ em cada variação de componentes. Essa diminuição está relacionada com a queda concomitante da capacitância interfacial do CPE, resultado da menor polarização de cargas espaciais.

Tabela 16 – Parâmetros utilizados nos ajustes de circuito equivalente para os coacervados LRD-polyP-Ca²⁺ variando as concentrações de Cálcio, Laponita e polyP.

Amostra	R1 (Ω)	R2(Ω)	CPE1		R3(Ω)	W1-R	CPE2	
			Y1 (S)	n1			Y2 (S)	n2
Variação de Cálcio								
LRD-polyP-Ca ²⁺ (1)	105,61±	6,874 ±	3,79.10 ⁻⁶ ±	0,892 ±	1,06. 10 ⁷ ±	2,13.10 ⁶ ±	3,77.10 ⁻⁶ ±	0,8942
	0,49	0,782	2,02.10 ⁻⁸	0,00106	2,80.10 ⁶	3,07. 10 ⁴	1,72.10 ⁻⁸	± 0,0009
LRD-polyP-Ca ²⁺ (2)	52,33±	4,392 ±	3,61.10 ⁻⁶ ±	0,891 ±	1,26. 10 ⁷ ±	3,04.10 ⁶ ±	3,58.10 ⁻⁶ ±	0,8929
	0,14	0,209	1,28.10 ⁻⁸	0,000640	1,82.10 ⁶	2,50. 10 ⁴	7,42.10 ⁻⁹	± 0,0217
LRD-polyP-Ca ²⁺ (3)	52,33±	1,908 ±	4,26.10 ⁻⁶ ±	0,895 ±	8,93. 10 ⁶ ±	3,02.10 ⁶ ±	3,66.10 ⁻⁶ ±	0,8968
	0,14	0,133	3,49.10 ⁻⁷	0,000740	6,98.10 ⁵	2,29. 10 ⁴	7,45.10 ⁻⁹	± 0,0003
Variação de Laponita								
LRD(1)-polyP-Ca ²⁺	54,12±	4,771 ±	8,09.10 ⁻⁶ ±	0,891 ±	1,51. 10 ⁷ ±	2,83.10±	3,66.10 ⁻⁶ ±	0,8931
	0,21	0,285	1,06.10 ⁻⁶	0,000742	2,91.10 ⁶	2,48. 10 ⁴	8,5.10 ⁻⁹	± 0,0004
LRD(2)-polyP-Ca ²⁺	52,33±	4,392 ±	3,61.10 ⁻⁶ ±	0,891 ±	1,26. 10 ⁷ ±	3,04.10 ⁶ ±	3,58.10 ⁻⁶ ±	0,8929
	0,14	0,209	1,28.10 ⁻⁸	0,000640	1,82.10 ⁶	2,50. 10 ⁴	7,42.10 ⁻⁹	± 0,0217
LRD(3)-polyP-Ca ²⁺	53,52±	3,919 ±	6,32.10 ⁻⁶ ±	0,889 ±	5,84. 10 ⁶ ±	3,06.10 ⁶ ±	3,59.10 ⁻⁶ ±	0,8914
	0,23	0,244	9,88.10 ⁻⁷	0,000621	6,02.10 ⁵	2,61. 10 ⁴	7,25.10 ⁻⁹	± 0,0003
Variação de Polifosfato								
LRD-polyP(1)-Ca ²⁺	56,57±	6,353 ±	3,57.10 ⁻⁶ ±	0,891 ±	4,96. 10 ⁶ ±	3,05. 10 ⁶ ±	3,55.10 ⁻⁶ ±	0,8923
	0,28	0,280	1,21.10 ⁻⁸	0,000640	7,17.10 ⁵	2,63. 10 ⁴	7,50.10 ⁻⁹	± 0,0004
LRD-polyP(2)-Ca ²⁺	52,33±	4,392 ±	3,61.10 ⁻⁶ ±	0,891 ±	1,26. 10 ⁷ ±	3,04.10 ⁶ ±	3,58.10 ⁻⁶ ±	0,8929
	0,14	0,209	1,28.10 ⁻⁸	0,000640	1,82.10 ⁶	2,50. 10 ⁴	7,42.10 ⁻⁹	± 0,0217
LRD-polyP(3)-Ca ²⁺	46,94 ±	3,726±	3,6.10 ⁻⁶ ±	0,895±	8,48. 10 ⁶ ±	1,98.10 ⁶ ±	3,64.10 ⁻⁶ ±	0,8969
	0,22	0,237	1,35.10 ⁻⁸	0,000721	8,78.10 ⁵	3,09. 10 ⁴	8,08.10 ⁻⁹	± 0,0004

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

A tabela 17 apresenta os valores para condutividade *dc* obtida através do ajuste de circuito equivalente e dos dados experimentais para os coacervados LRD-polyP-Ca²⁺.

Tabela 17 – Valores de condutividade dc através do formalismo de impedância complexa para os coacervados LRD-polyP-Ca²⁺.

Amostras	σ_{dc} (S/cm) circuitos equivalentes	σ_{dc} (S/cm) condutividade real	Erro%
Variação de Cálcio			
LRD-polyP-Ca ²⁺ (1)	6,45.10 ⁻⁸	1,11 . 10 ⁻⁷	41,3
LRD-polyP-Ca ²⁺ (2)	5,43.10 ⁻⁸	8,29 . 10 ⁻⁸	34,5
LRD-polyP-Ca ²⁺ (3)	7,66.10 ⁻⁸	1,03 . 10 ⁻⁷	25,6
Variação de Laponita			
LRD(1)-polyP-Ca ²⁺	4,53.10 ⁻⁸	8,10 . 10 ⁻⁸	44,0
LRD(2)-polyP-Ca ²⁺	5,43.10 ⁻⁸	8,29 . 10 ⁻⁸	34,5
LRD(3)-polyP-Ca ²⁺	1,17.10 ⁻⁷	9,56 10 ⁻⁸	22,3
Variação de polifosfato			
LRD-polyP(1)-Ca ²⁺	1,38.10 ⁻⁷	1,11 . 10 ⁻⁷	24,3
LRD-polyP(2)-Ca ²⁺	5,43.10 ⁻⁸	8,29 . 10 ⁻⁸	34,5
LRD-polyP(3)-Ca ²⁺	8,06.10 ⁻⁸	9,06 . 10 ⁻⁸	11,0

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

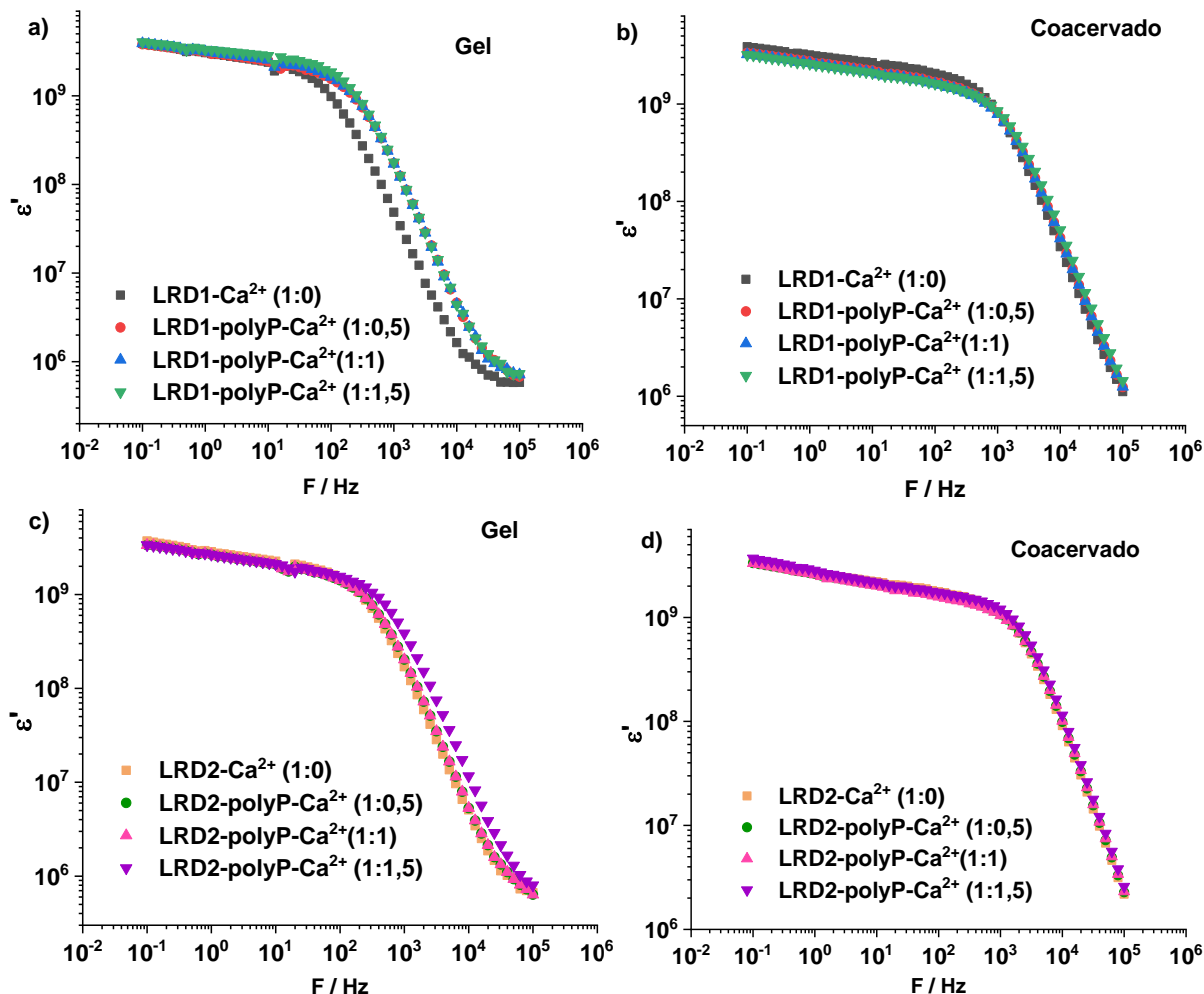
Os valores obtidos para σ_{dc} através do circuito equivalente (R(RCPE)(CPE(RW))) apresentaram uma margem de erro bem menor em relação ao ajuste obtido através do circuito (R(RCPE)(RCPE)). As amostras LRD-polyP-Ca²⁺(3), LRD(3)-polyP-Ca²⁺, LRD-polyP(1)-Ca²⁺, LRD-polyP(3)-Ca²⁺ mostraram valores bem próximos dos valores obtidos experimentalmente. No entanto, para as demais amostras foram obtidos valores com uma maior percentagem de erro. Essa diferença está relacionada à falta de exatidão obtida no momento do ajuste, mostrando que esse ajuste ainda apresenta descrição semi-quantitativa dos sistemas.

5.6.2.3 Efeito da razão de cargas Laponita/Polifosfato no comportamento dieletrico dos coacervados

Nesta seção será apresentado o estudo do comportamento elétrico dos géis e coacervados de LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺, para Laponita 1 e 2%, em diferentes condições de estequiometria de cargas LRD/polyP: LRD-Ca²⁺ (1:0); LRD-polyP-Ca²⁺ (1:0,5); (1:1) e (1:1,5), e diferentes forças iônicas numa razão LRD/Ca²⁺ 1:1 e 1:10.

A parte real (ϵ') da permissividade dos géis e coacervados obtidos das interações LRD-polyP-Ca²⁺, estão apresentadas na figura 55.

Figura 54 – Parte real da permissividade dos sistemas LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺: Laponita 1%, C_{polyP}= 0; 0,01; 0,1 e 0,15 mol.L⁻¹, (a) Géis C_{Ca²⁺} = 0,005 mol.L⁻¹; (b) Coacervados C_{Ca²⁺} = 0,05 mol.L⁻¹. Laponita 2%, C_{polyP}= 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L⁻¹, (c) Géis C_{Ca²⁺} = 0,01 mol.L⁻¹; d) Coacervado C_{Ca²⁺} = 0,1 mol.L⁻¹.

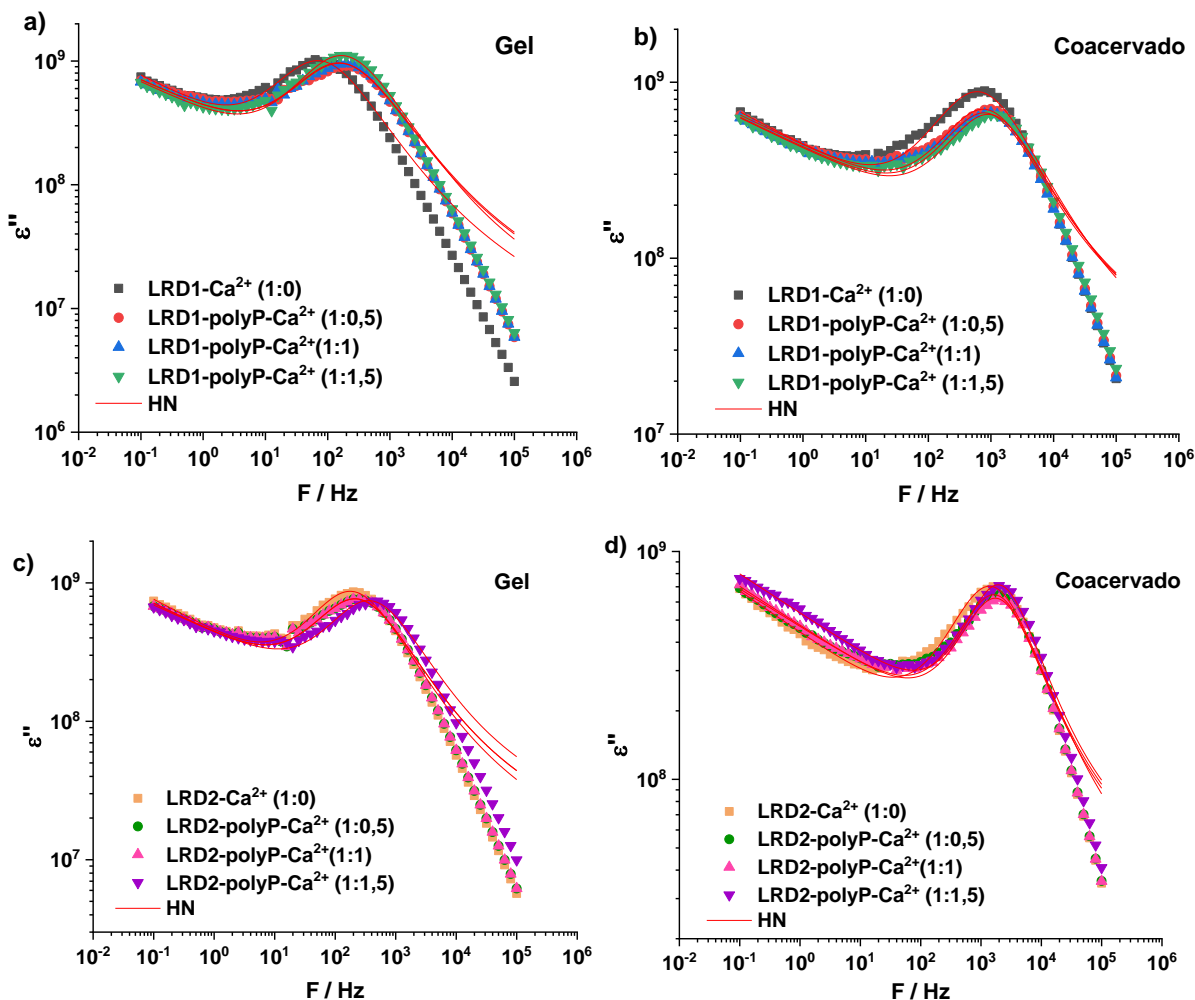


Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Os altos valores da permissividade (ϵ') observados em baixa frequência para todos os sistemas é característico de condutores iônicos e pode ser compreendido como uma forte polarização de cargas espaciais na interface do eletrodo/amostra, assim como fora observado para os sistemas polyP-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺.

Observa-se que os géis LRD1-polyP-Ca²⁺ e LRD2-polyP-Ca²⁺ apresentam um comportamento semelhante na região de alta frequência, este comportamento está relacionado ao processo de relaxação no material, onde o aumento de polyP reduz o tempo de relaxação. Já os sistemas coacervados, apresentam mudanças no comportamento nas baixas frequências, isto é, mudanças relacionadas aos processos de polarização interfacial. Esses comportamentos podem ser melhor visualizados no gráfico da parte imaginária da permissividade (ϵ'') em função da frequência, figura 56.

Figura 55 – Parte imaginária da permissividade dos sistemas LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺: Laponita 1%, C_{polyP}= 0; 0,01; 0,1 e 0,15 mol.L⁻¹, (a) Géis C_{Ca²⁺} = 0,005 mol.L⁻¹; (b) Coacervados C_{Ca²⁺} = 0,05 mol.L⁻¹. Laponita 2%, C_{polyP}= 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L⁻¹, (c) Géis C_{Ca²⁺} = 0,01 mol.L⁻¹; d) Coacervado C_{Ca²⁺} = 0,1 mol.L⁻¹.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

O aumento da concentração de polyP nos géis e coacervados revelou uma mudança discreta no tempo de relaxação desses sistemas. Ao comparar as relaxações que ocorrem nos géis e coacervados, nota-se que os sistemas coacervados apresentaram picos de relaxação em frequências maiores ($10^3 - 10^4$ Hz) do que os géis ($10^2 - 10^3$ Hz), revelando que o aumento da força iônica levou a uma diminuição do tempo de relaxação. A presença de picos em altas frequências podem ser atribuídos a perda dielétrica.

Uma descrição quantitativa dos processos de relaxação para os resultados experimentais das amostras de LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺ foram obtidas através do ajuste à expressão de Havriliak-Negami (HN) e do termo de condutividade $A\omega^{-s}$. Os parâmetros calculados para o pico de relaxação em cada amostra estão descritos na tabela 18.

Tabela 18 – Parâmetros obtidos através do ajuste da equação de Havriliak-Negami e Jonscher para os géis e coacervados LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺.

Parâmetros						
Amostras	A	s	τ_1(s)	α_1	β_1	$\Delta\epsilon'_1$
Géis						
LRD1-Ca²⁺ (1:0)	0,577±	0,744 ±	2,11.10 ⁻⁴ ±	0,131±	1 ±	2,13.10 ⁹ ±
	0,0118	0,0186	2,62.10 ⁻⁴	0,0311	0,0906	8,90.10 ⁷
LRD1-polyP-Ca²⁺ (1:0,5)	0,539±	0,773 ±	9,90.10 ⁻⁴ ±	0,163±	1 ±	2,16.10 ⁹ ±
	0,0140	0,0207	2,61.10 ⁻⁴	0,0377	0,113	1,08.10 ⁸
LRD1-polyP-Ca²⁺ (1:1)	0,539±	0,775 ±	9,55.10 ⁻⁴ ±	0,164±	1 ±	2,14.10 ⁹ ±
	0,0142	0,0208	1,51.10 ⁻⁴	0,0385	0,116	1,10.10 ⁸
LRD1-polyP-Ca²⁺ (1:1,5)	0,518±	0,776 ±	9,23.10 ⁻⁴ ±	0,130±	1 ±	2,43.10 ⁹ ±
	0,0125	0,0207	1,04.10 ⁻⁴	0,0290	0,0849	8,68.10 ⁷
LRD2-Ca²⁺ (1:0)	0,580±	0,769 ±	8,42.10 ⁻⁴ ±	0,115±	1 ±	1,76.10 ⁹ ±
	0,0104	0,0132	1,03.10 ⁻⁴	0,0326	0,0947	6,89.10 ⁷
LRD2-polyP-Ca²⁺ (1:0,5)	0,549±	0,785 ±	7,02.10 ⁻⁴ ±	0,129±	1 ±	1,55.10 ⁹ ±
	0,0115	0,0146	1,11.10 ⁻⁴	0,0415	0,123	8,03.10 ⁷
LRD2-polyP-Ca²⁺ (1:1)	0,549±	0,785 ±	7,02.10 ⁻⁴ ±	0,129±	1 ±	1,55.10 ⁹ ±
	0,0115	0,0146	1,11.10 ⁻⁴	0,0415	0,123	8,03.10 ⁷
LRD2-polyP-Ca²⁺ (1:1,5)	0,536±	0,803 ±	4,23.10 ⁻⁴ ±	0,113±	1 ±	1,45.10 ⁹ ±
	0,0112	0,0128	6,80.10 ⁻⁵	0,0423	0,126	7,39.10 ⁷
Coacervados						
LRD1-Ca²⁺ (1:0)	0,527±	0,815 ±	2,50.10 ⁻⁴ ±	0,152±	1 ±	1,90.10 ⁹ ±
	0,0130	0,0147	4,19.10 ⁻⁵	0,0398	0,121	9,20.10 ⁷
LRD1-polyP-Ca²⁺ (1:0,5)	0,511±	0,830 ±	1,97.10 ⁻⁴ ±	0,131±	1 ±	1,38.10 ⁹ ±
	0,0117	0,0123	3,90.10 ⁻⁵	0,0486	0,147	8,14.10 ⁷
LRD1-polyP-Ca²⁺ (1:1)	0,497±	0,831 ±	1,92.10 ⁻⁴ ±	0,125±	1 ±	1,29.10 ⁹ ±
	0,0112	0,0119	3,78.10 ⁻⁵	0,0489	0,148	7,63.10 ⁷
LRD1-polyP-Ca²⁺ (1:1,5)	0,492±	0,839±	1,66.10 ⁻⁴ ±	0,125±	1 ±	1,28.10 ⁹ ±
	0,0104	0,0110	3,08.10 ⁻⁵	0,0462	0,139	6,90.10 ⁷
LRD2-Ca²⁺ (1:0)	0,525±	0,819 ±	1,09.10 ⁻⁴ ±	0,109±	1 ±	1,39.10 ⁹ ±
	0,00872	0,00872	1,51.10 ⁻⁵	0,0354	0,107	5,09.10 ⁷

LRD2-polyP- Ca ²⁺ (1:0,5)	0,541± 0,00827	0,835 ± 0,00698	9,22.10 ⁻⁵ ± 1,32.10 ⁻⁵	0,0646± 0,0398	1 ± 0,116	1,12.10 ⁹ ± 4,65.10 ⁷
LRD2-polyP- Ca ²⁺ (1:1)	0,553± 0,00753	0,830 ± 0,00623	8,73.10 ⁻⁵ ± 1,16.10 ⁻⁵	0,0568± 0,0376	1 ± 0,109	1,07.10 ⁹ ± 4,06.10 ⁷
LRD2-polyP- Ca ²⁺ (1:1,5)	0,627± 0,00706	0,839 ± 0,00492	7,93.10 ⁻⁵ ± 7,98.10 ⁻⁶	0,0109± 0,0310	1 ± 0,0877	1,15.10 ⁹ ± 3,47.10 ⁷

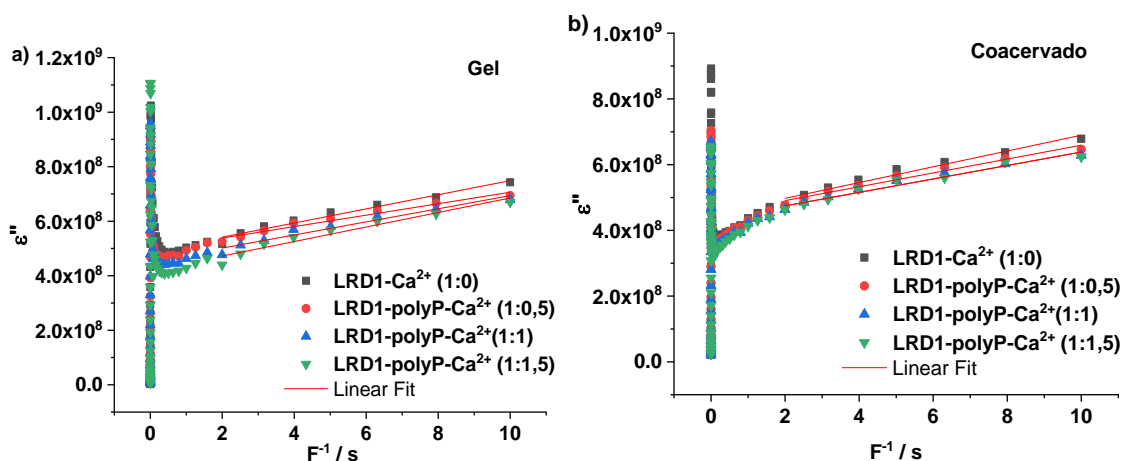
Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

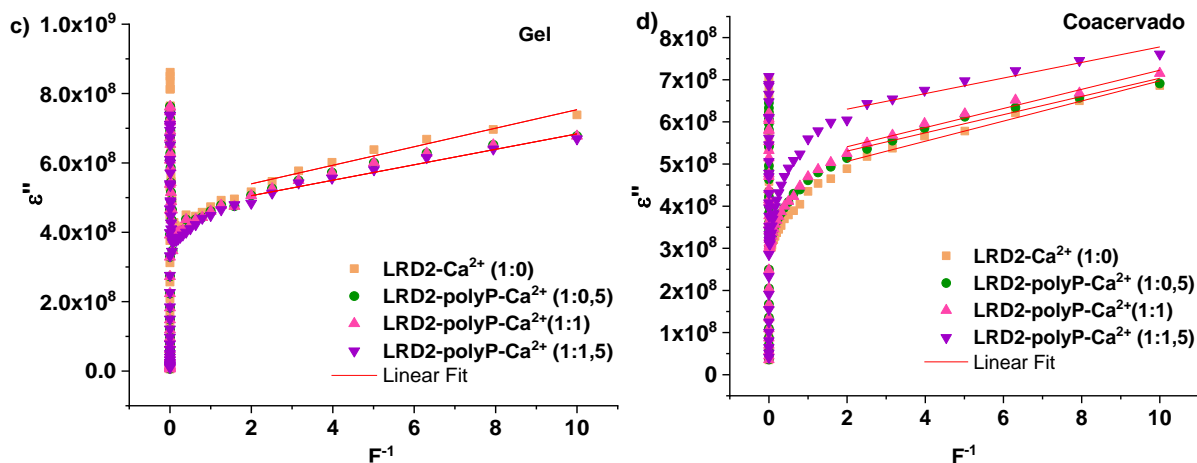
De acordo com os resultados obtidos para o parâmetro s , é possível observar um pequeno aumento no valor desse parâmetro à medida que se aumenta a concentração de polyP. Tsonos e colobaradores (2000) relatam que quanto mais o valor de s se aproxima de 1, menor é a tortuosidade do material e melhor será o movimento de cargas na amostra. Também foi notado um aumento acentuado nos valores de s quando aumentou-se a força iônica, demonstrando que os sistemas coacervados apresentam caminhos de condução melhores que os géis. Portanto, sugere-se que a presença do polyP e o aumento da força iônica contribuem para um processo de condução iônica mais eficiente.

Os resultados quantitativos obtidos para o tempo de relaxação (t_1), mostram uma diminuição de t_1 à medida que aumenta a concentração de polyP e Ca²⁺ nos sistemas. É conhecido que os menores tempos de relaxação estão associados a maior condutividade do material, portanto o aumento de polyP e Ca²⁺ nos sistemas contribui para uma melhor mobilidade do portador de cargas, o que favorece o aumento da condutividade nesses sistemas.

A condutividade dc do material foi determinada através do aumento linear de ϵ'' em função do inverso da frequência, figura 57.

Figura 56 - Relação da perda dielétrica com o inverso da frequência para os géis e coacervados LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺: Laponita 1%, $C_{\text{polyP}} = 0; 0,01; 0,1$ e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, (a) Géis $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) Coacervados $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Laponita 2%, $C_{\text{polyP}} = 0,1; 0,2$ e $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) Géis $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; d) Coacervado $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.





Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Os valores de condutividade dc experimentais obtidos através da relação da perda dielétrica com o inverso da frequência estão descritos na tabela 19.

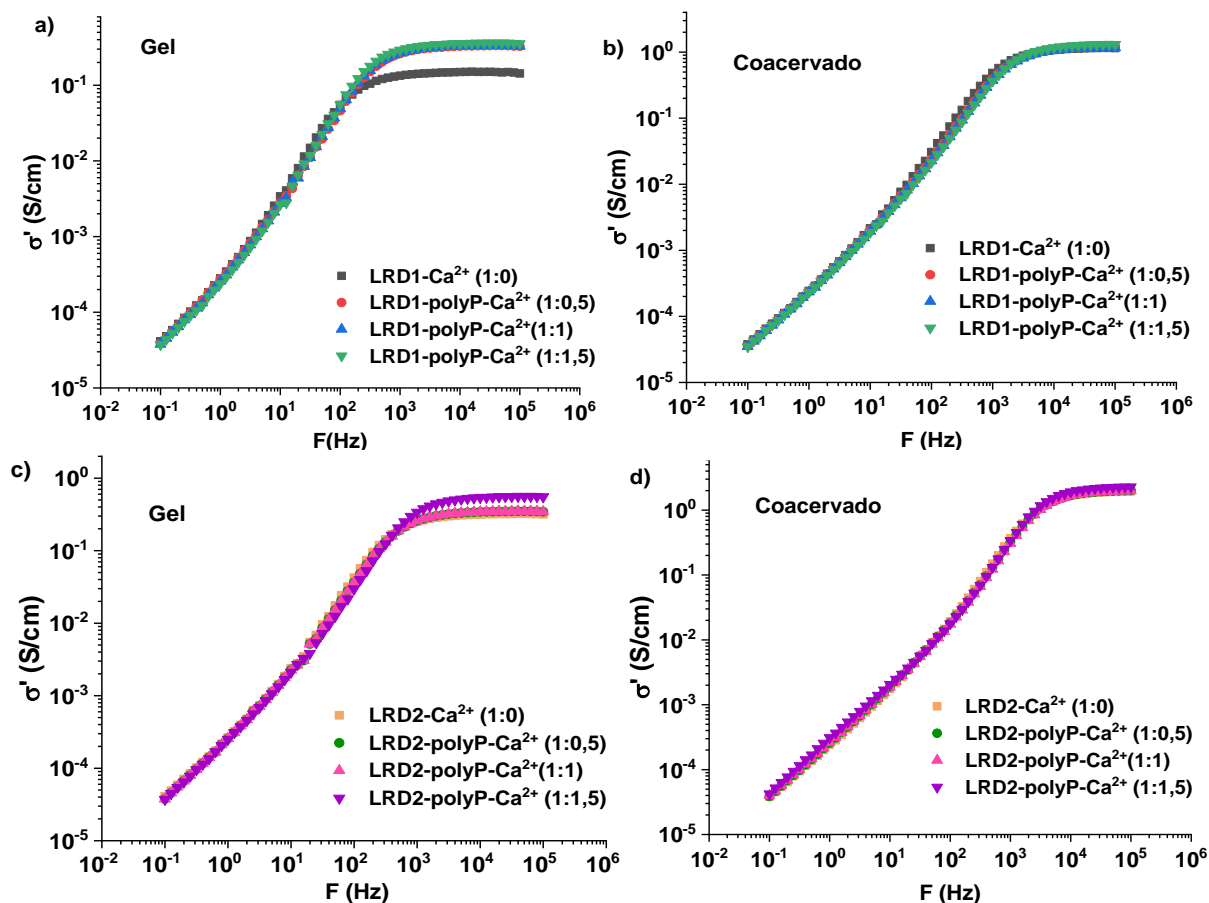
Tabela 19 – Dados da condutividade dc obtidos do gráfico da perda dielétrica com o inverso da frequência.

Amostras	σ_{dc} (S/cm)	
	Gel	Coacervados
LRD1-Ca ²⁺ (1:0)	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$
LRD1-polyP-Ca ²⁺ (1:0,5)	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$
LRD1-polyP-Ca ²⁺ (1:1)	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$
LRD1-polyP-Ca ²⁺ (1:1,5)	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$
LRD2-Ca ²⁺ (1:0)	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$
LRD2-polyP-Ca ²⁺ (1:0,5)	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$
LRD2-polyP-Ca ²⁺ (1:1)	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$
LRD2-polyP-Ca ²⁺ (1:1,5)	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

A figura 58 representa a condutividade ac em função da frequência, para os sistemas géis e coacervados em diferentes condições de estequiometria de cargas LRD/polyP. Um comportamento independente da frequência na região de HRF também foi observado nesses sistemas, esse comportamento é característico de materiais amorfos e sua condução é baseada no processo de *hopping*.

Figura 57 – Parte real da condutividade dos sistemas LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺: Laponita 1%, C_{polyP}= 0; 0,01; 0,1 e 0,15 mol.L⁻¹, (a) Géis C_{Ca²⁺} = 0,005 mol.L⁻¹; (b) Coacervados C_{Ca²⁺} = 0,05 mol.L⁻¹. Laponita 2%, C_{polyP}= 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L⁻¹, (c) Géis C_{Ca²⁺} = 0,01 mol.L⁻¹; d) Coacervado C_{Ca²⁺} = 0,1 mol.L⁻¹.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

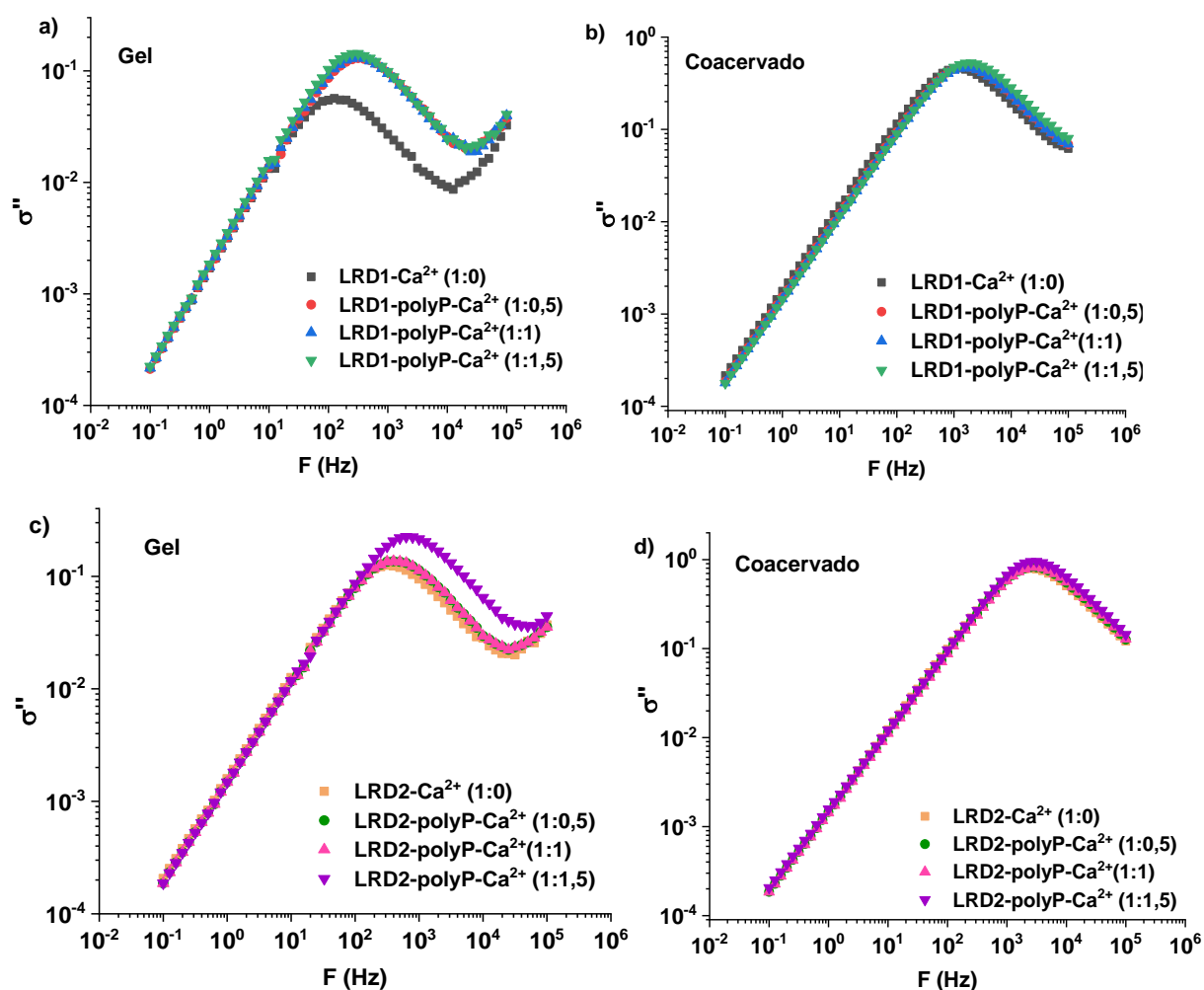
O platô observado na região de HF acima de 10² é atribuído a um relaxamento da condutividade dentro do material e está relacionado à mobilidade iônica. Já o comportamento linear nas regiões de LF está relacionado a presença de efeitos de deslocamentos dos íons a longo alcance os quais dão origem aos altos valores de ϵ'' .

Para os géis LRD1-polyP-Ca²⁺ e LRD2-polyP-Ca²⁺, observa-se que o aumento da concentração do polyP na matriz, provocou um aumento na condutividade do material. Os coacervados também apresentaram maior condutividade em comparação aos géis, mesmo possuindo uma concentração menor de moléculas de água que influência na condutividade protônica, entretanto a maior presença de íons de Ca²⁺ favoreceu o aumento da condutividade. Esse aumento da condutividade em maiores concentrações de polyP e Ca²⁺ está de acordo com os resultados quantitativos obtidos através do ajuste para os valores de “s”, que apresentou menor tortuosidade nos caminhos de condução, e para o tempo de relaxação “ τ ” mostrando que

o portador de cargas está mais livre no sistema. Através dessa análise é possível concluir que quanto maior a concentração de Ca^{2+} e polyP mais pontos de reticulação LRD-polyP estão disponíveis, facilitando a mobilidade do portador de cargas no sistema.

A frequência crítica pode ser bem observada como um pico de relaxação da parte imaginária da condutividade (σ'') em função da frequência, a partir desse gráfico pode ser extraído valores experimentais para o tempo de relaxação dielétrica. Onde as frequências mais altas que a frequência de pico correspondem ao patamar da parte real da condutividade, e as frequências menores correspondem a região de dispersão da condutividade real. A figura 59 mostra o deslocamento do pico de relaxação nos diferentes sistemas.

Figura 58 – Parte imaginária da condutividade dos sistemas LRD- Ca^{2+} e LRD-polyP- Ca^{2+} : Laponita 1%, $C_{\text{polyP}} = 0; 0,01; 0,1$ e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, (a) Géis $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) Coacervados $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Laponita 2%, $C_{\text{polyP}} = 0,1; 0,2$ e $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) Géis $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; d) Coacervado $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Nota-se que f_{max} aumenta discretamente com a presença do polyP. Para maior força iônica tem-se esse aumento é mais acentuado, conforme os dados da tabela 20.

Tabela 20 – Frequência de pico na condutividade imaginária para os géis e coacervados de LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺.

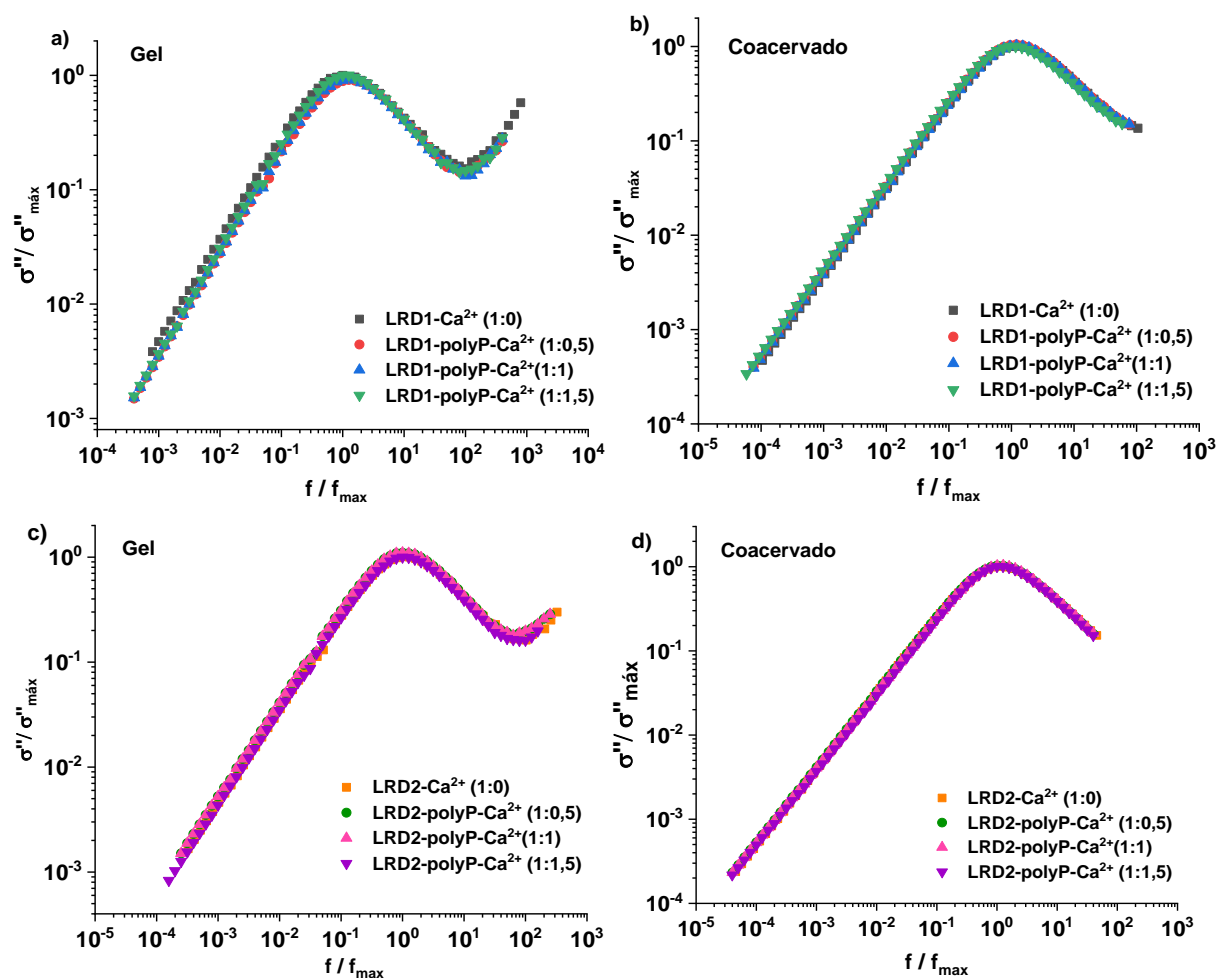
Amostras	Frequência de pico em σ'' (f) (Hz)	
	Gel	Coacervados
LRD1-Ca ²⁺ (1:0)	125,89	954,38
LRD1-polyP-Ca ²⁺ (1:0,5)	251,18	1318,47
LRD1-polyP-Ca ²⁺ (1:1)	251,18	1318,47
LRD1-polyP-Ca ²⁺ (1:1,5)	251,18	1710,34
LRD2-Ca ²⁺ (1:0)	307,31	2200,12
LRD2-polyP-Ca ²⁺ (1:0,5)	398,11	2495,33
LRD2-polyP-Ca ²⁺ (1:1)	398,11	2495,33
LRD2-polyP-Ca ²⁺ (1:1,5)	630,95	2511,88

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Visto que o valor da frequência crítica é inversamente proporcional ao tempo mínimo necessário para o portador de carga cruzar a amostra, observa-se que o aumento da concentração do polyP e Ca²⁺ influencia no livre caminho médio dos portadores de carga no processo de transferência de carga entre os eletrodos, ou seja, resultando em menores tempos de relaxação. Esse resultado experimental está em coerência com o resultado obtido através do ajuste de Havriliak-Negami para o tempo de relaxação (τ).

O diagrama da *master* parte imaginária da condutividade, figura 60, mostra que os gráficos dos sistemas coacervados apresentaram-se mais sobrepostos do que para os géis. É possível notar uma não sobreposição discreta para os géis nas regiões acima e abaixo da frequência crítica, indicando uma mudança na tortuosidade dos caminhos de condução.

Figura 59 – Gráfico master da parte imaginária da condutividade dos sistemas LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺: Laponita 1%, C_{polyP}= 0; 0,01; 0,1 e 0,15 mol.L⁻¹, (a) Géis C_{Ca²⁺} = 0,005 mol.L⁻¹; (b) Coacervados C_{Ca²⁺} = 0,05 mol.L⁻¹. Laponita 2%, C_{polyP}= 0,1; 0,2 e 0,3 mol.L⁻¹, (c) Géis C_{Ca²⁺} = 0,01 mol.L⁻¹; d) Coacervado C_{Ca²⁺} = 0,1 mol.L⁻¹.



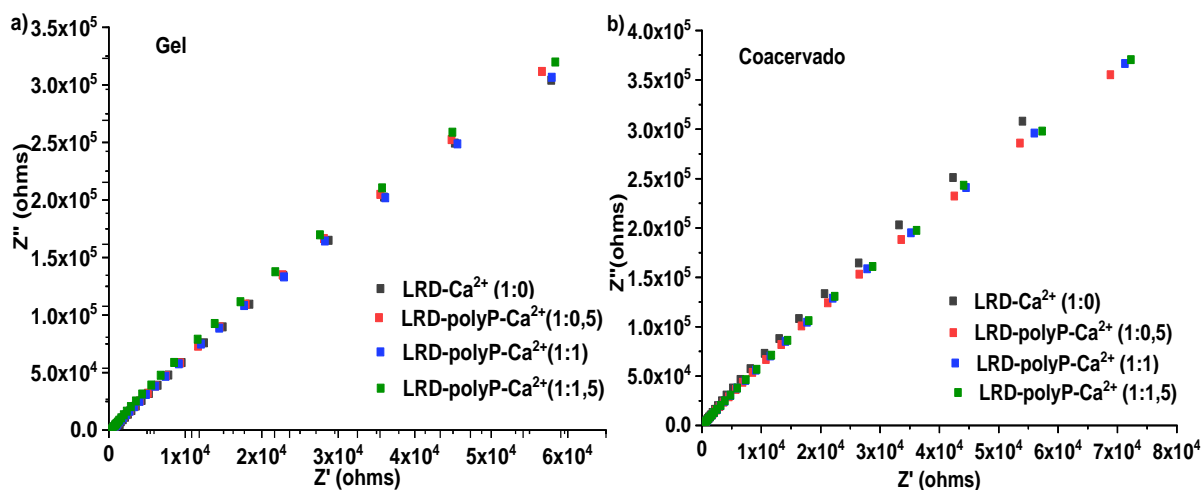
Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

5.6.2.4 Efeito da razão de cargas Laponita/Polifosfato na impedância complexa

Respostas de interface e volume são melhores analisadas a partir da impedância complexa Z^* . A figura 61 mostra o diagrama Nyquist da impedância complexa para os géis e coacervados de LRD-polyP-Ca²⁺.

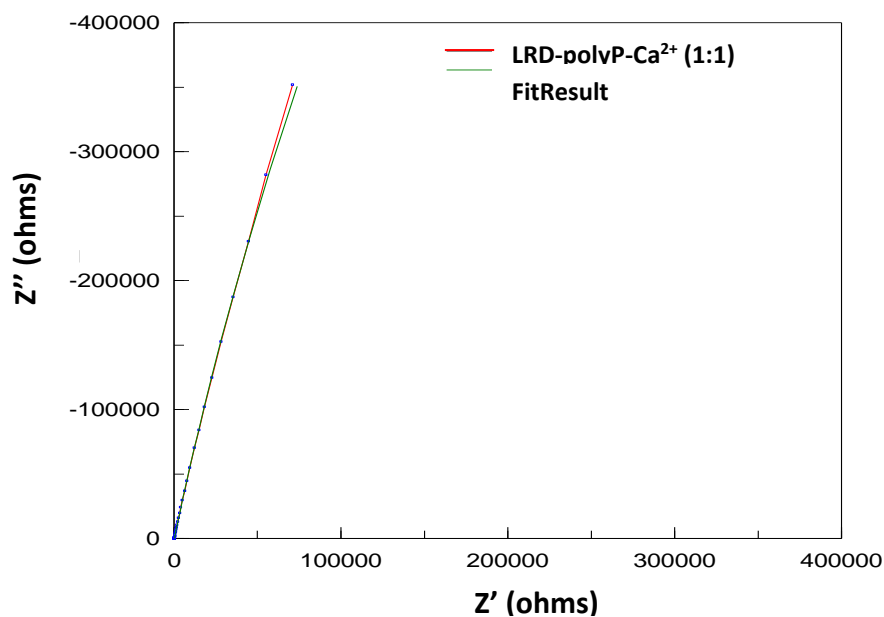
Assim como para os coacervados LRD-polyP-Ca²⁺ variando as concentrações dos componentes, esses sistemas não apresentaram formação de semicírculo, indicando predominância da difusão de cargas nas amostras. Neste caso, foi proposto o mesmo circuito (R(RCPE)(CPE(RW))) usado nos sistemas LRD-polyP-Ca²⁺ com estequiometria de cargas. A figura 62 apresenta o gráfico de Nyquist com o ajuste do circuito.

Figura 60 – Gráfico Nyquist da impedância complexa dos géis e coacervados de LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺ para Laponita 1%, C_{polyP} = 0; 0,01; 0,1 e 0,15 mol.L⁻¹, (a) Géis C_{Ca²⁺} = 0,005 mol.L⁻¹; (b) Coacervados C_{Ca²⁺} = 0,05 mol.L⁻¹.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Figura 61 – Gráficos Nyquist da impedância complexa e seu ajuste de circuito equivalente para amostra LRD-polyP-Ca²⁺ com estequiometria de carga 1:1.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

A tabela 21 apresenta os valores dos parâmetros utilizados para o ajuste do modelo de circuitos aos dados experimentais dos géis e coacervados para Laponita 1 e 2%.

Tabela 21 – Parâmetros utilizados nos ajustes de circuito equivalente para os géis e coacervados LRD-Ca²⁺ e LRD-polyP-Ca²⁺.

Amostra	R1(Ω)	R2(Ω)	CPE1		R3(Ω)	W1-R	CPE2	
			Y1(S)	n1			Y2(S)	n2
Géis								
LRD1-Ca ²⁺ (1:0)	468,92 ±3,80	58,61 ± 15,80	1,49.10 ⁻⁵ ± 3,90.10 ⁻⁶	0,8916 ± 0,0029	9,24. 10 ⁶ ± 7,08.10 ⁶	1,76.10± 3,07.10 ⁴	4,80.10 ⁻⁶ ± 5,81.10 ⁻⁸	0,9035 ± 0,0030
LRD1-polyP- Ca ²⁺ (1:0,5)	207,62 ±2,13	20,58 ± 4,08	1,74.10 ⁻⁵ ± 3,81.10 ⁻⁶	0,8943 ± 0,0064	1,72. 10 ⁷ ± 1,52.10 ⁷	1,55.10± 2,62.10 ⁴	4,84.10 ⁻⁶ ± 3,61.10 ⁻⁸	0,9007 ± 0,0021
LRD1-polyP- Ca ²⁺ (1:1)	202,19 ±1,51	21,44 ± 2,45	4,95.10 ⁻⁶ ± 3,68.10 ⁻⁸	0,9578 ± 0,0242	1,31. 10 ⁷ ± 8,02.10 ⁶	1,5. 10 ⁶ ± 2,61.10 ⁴	4,87.10 ⁻⁶ ± 3,60.10 ⁻⁸	0,9079± 0,0021
LRD1-polyP- Ca ²⁺ (1:1,5)	194,91 ±1,37	19,93 ± 3,39	6,21.10 ⁻⁶ ± 1,34.10 ⁻⁸	0,9160 ± 0,0021	6,30. 10 ⁶ ± 2,21.10 ⁶	1,32.10 ⁶ ± 2,49.10 ⁴	5,02.10 ⁻⁶ ± 3,96.10 ⁻⁸	0,9236± 0,0019
LRD2-Ca ²⁺ (1:0)	208,20 ±1,76	21,76 ± 2,54	4,71.10 ⁻⁶ ± 1,29.10 ⁻⁸	0,8958 ± 0,0018	6,24. 10 ⁶ ± 1,74.10 ⁶	1,9.10 ⁶ ± 3,07.10 ⁴	4,48.10 ⁻⁶ ± 3,99.10 ⁻⁸	0,9012± 0,0022
LRD2-polyP- Ca ²⁺ (1:0,5)	192,22 ±1,33	18,75 ± 1,99	4,25.10 ⁻⁶ ± 2,79.10 ⁻⁸	0,8932 ± 0,0014	7,55. 10 ⁶ ± 1,95.10 ⁶	1,9.10 ⁶ ± 2,99.10 ⁴	4,19.10 ⁻⁶ ± 3,09.10 ⁻⁸	0,8982± 0,0018
LRD2-polyP- Ca ²⁺ (1:1)	191,20 ±1,47	17,58 ± 2,05	4,25.10 ⁻⁶ ± 2,79.10 ⁻⁸	0,8932 ± 0,0014	7,63. 10 ⁶ ± 2,42.10 ⁶	1,9.10 ⁶ ± 2,99.10 ⁴	4,21.10 ⁻⁶ ± 2,64.10 ⁻⁸	0,8967± 0,0014
LRD2-polyP- Ca ²⁺ (1:1,5)	119,41 ± 0,73	9,87 ± 0,91	4,22.10 ⁻⁶ ± 2,17.10 ⁻⁸	0,8974 ± 0,0010	7,35. 10 ⁶ ± 1,34.10 ⁶	2,58.10 ⁶ ± 2,48.10 ⁴	4,18.10 ⁻⁶ ± 1,79.10 ⁻⁸	0,9001± 0,0009
Coacervados								
LRD1-Ca ²⁺ (1:0)	61,03± 0,33	6,35 ± 0,79	4,95.10 ⁻⁶ ± 3,04.10 ⁻⁸	0,9097 ± 0,0012	7,42. 10 ⁶ ± 1,72.10 ⁶	1,67.10 ⁶ ± 2,74.10 ⁴	4,86.10 ⁻⁶ ± 2,35.10 ⁻⁸	0,9156 ± 0,0010
LRD1-polyP- Ca ²⁺ (1:0,5)	52,33± 0,13	5,14 ± 0,65	4,31.10 ⁻⁶ ± 1,92.10 ⁻⁸	0,9005 ± 0,0008	8,72. 10 ⁶ ± 1,86.10 ⁶	2,49.10 ⁶ ± 2,21.10 ⁴	4,26.10 ⁻⁶ ± 1,65.10 ⁻⁸	0,9040 ± 0,0008
LRD1-polyP- Ca ²⁺ (1:1)	57,58± 0,15	6,11 ± 0,23	4,14.10 ⁻⁶ ± 1,73.10 ⁻⁸	0,8993 ± 0,0008	9,11. 10 ⁶ ± 9,19.10 ⁵	2,76.10 ⁶ ± 2,61.10 ⁴	4,1.10 ⁻⁶ ± 1,56.10 ⁻⁸	0,9025 ± 0,0008
LRD1-polyP- Ca ²⁺ (1:1,5)	50,73± 0,15	4,50 ± 0,51	4,08.10 ⁻⁶ ± 1,65.10 ⁻⁸	0,7863 ± 0,0007	8,03. 10 ⁶ ± 5,73.10 ⁵	2,86.10 ⁶ ± 2,64.10 ⁴	4,04.10 ⁻⁶ ± 1,36.10 ⁻⁸	0,9038 ± 0,0007
LRD2-Ca ²⁺ (1:0)	34,36± 0,12	3,29 ± 0,15	4,22.10 ⁻⁶ ± 1,6.10 ⁻⁸	0,9079 ± 0,0006	4,57. 10 ⁶ ± 4,46.10 ⁵	2,45.10 ⁶ ± 2,41.10 ⁴	4,18.10 ⁻⁶ ± 1,46.10 ⁻⁸	0,9107± 0,0007

LRD2-polyP-Ca²⁺ (1:0,5)	33,32± 0,1837	2,025 ± 0,1791	4,12.10 ⁻⁶ ± 1,6.10 ⁻⁸	0,9007 ± 0,0005	5,02. 10 ⁶ ± 3,46.10 ⁵	2,45.10 ⁶ ± 2,42.10 ⁴	4,1.10 ⁻⁶ ± 8,9.10 ⁻⁹	0,9019± 0,0007
LRD2-polyP-Ca²⁺ (1:1)	33,2± 0,1579	1,845 ± 0,1434	4,05.10 ⁻⁶ ± 1,36.10 ⁻⁸	0,8982 ± 0,0005	4,59. 10 ⁶ ± 4,45.10 ⁵	2,66.10 ⁶ ± 2,36.10 ⁴	4,03.10 ⁻⁶ ± 1,37.10 ⁻⁸	0,8992± 0,0007
LRD2-polyP-Ca²⁺ (1:1,5)	28,79± 0,2552	1,518± 0,3225	4,44.10 ⁻⁶ ± 2,5.10 ⁻⁸	0,9005 ± 0,001	3,34. 10 ⁶ ± 4,27.10 ⁵	2,38.10 ⁶ ± 2,63.10 ⁴	4,42.10 ⁻⁶ ± 2,44.10 ⁻⁸	0,9122± 0,0009

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Os valores obtidos através do ajuste demonstraram um baixo erro para o circuito escolhido. Através da análise foi possível observar que houve uma diminuição da resistência de volume R_2 à medida que aumentou-se a razão de cargas LRD/polyP nos sistemas, esse resultado se mostrou em concordância com o gráfico da condutividade ac , onde uma menor resistência de volume implica numa maior condutividade. Ao comparar os resultados obtidos para os géis e coacervados, nota-se uma menor resistência de volume para os coacervados, isso ocorre devido ao aumento da força iônica no meio, reforçando a ideia de que o aumento da concentração de Ca^{2+} induz o aumento da condutividade protônica do material. Por outro lado, na região de interfaces observa-se um aumento seguido de uma diminuição da resistência R_3 para as amostras de géis e coacervados, esse aumento pode ser resultado de uma forte polarização do eletrodo.

A tabela 22 apresenta os valores para condutividade dc obtida através do ajuste de circuito equivalente e dos dados experimentais para géis e coacervados para Laponita 1 e 2%.

Tabela 22– Valores de condutividade dc através do formalismo de impedância complexa para os géis e coacervados com Laponita 1 e 2% em diferentes estequiometrias de carga.

Amostras	σ_{dc} (S/cm) circuitos equivalentes		σ_{dc} (S/cm) condutividade real		Erro %	
	Gel	Coacervado	Gel	Coacervado	Gel	Coacervado
LRD1-Ca²⁺ (1:0)	7,41.10 ⁻⁸	9,22.10 ⁻⁸	1,44.10 ⁻⁷	1,33.10 ⁻⁷	48,6	30,6
LRD1-polyP-Ca²⁺ (1:0,5)	3,98.10 ⁻⁸	7,84.10 ⁻⁸	1,16.10 ⁻⁷	1,16.10 ⁻⁷	65,7	32,4
LRD1-polyP-Ca²⁺ (1:1)	5,22.10 ⁻⁸	7,50.10 ⁻⁸	1,33.10 ⁻⁷	1,13.10 ⁻⁷	60,8	33,6
LRD1-polyP-Ca²⁺ (1:1,5)	1,08.10 ⁻⁷	8,52.10 ⁻⁸	1,48.10 ⁻⁷	1,13.10 ⁻⁷	27,0	24,6
LRD2-Ca²⁺ (1:0)	1,09.10 ⁻⁷	1,52.10 ⁻⁷	1,48.10 ⁻⁷	1,33.10 ⁻⁷	26,3	14,2
LRD2-polyP-Ca²⁺ (1:0,5)	9,06.10 ⁻⁸	1,36.10 ⁻⁷	1,19.10 ⁻⁷	1,20.10 ⁻⁷	23,8	13,3

LRD2-polyP-Ca ²⁺ (1:1)	8,96.10 ⁻⁸	1,49.10 ⁻⁷	1,19.10 ⁻⁷	1,26.10 ⁻⁷	24,7	18,2
LRD2-polyP-Ca ²⁺ (1:1,5)	9,37.10 ⁻⁸	2,04.10 ⁻⁷	1,24.10 ⁻⁷	1,02.10 ⁻⁷	24,4	100

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

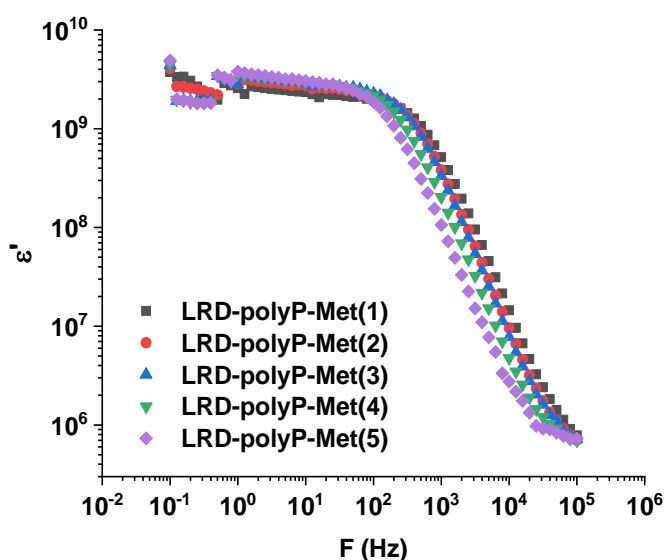
A partir dos valores obtidos para σ_{dc} através do circuito equivalente, foi possível perceber um maior erro para as amostras com Laponita 1%. Assim como para o ajuste dos sistemas anteriores, essa diferença pode ocorrer devido à falta de exatidão obtida no modelo de circuitos equivalentes, mostrando que esse modelo apresenta descrição semi-quantitativa dos sistemas.

5.6.3 Sistema LRD-polyP-Met

5.6.3.1 Permissividade dielétrica e Condutividade ac do sistema LRD-polyP-CH₃OH

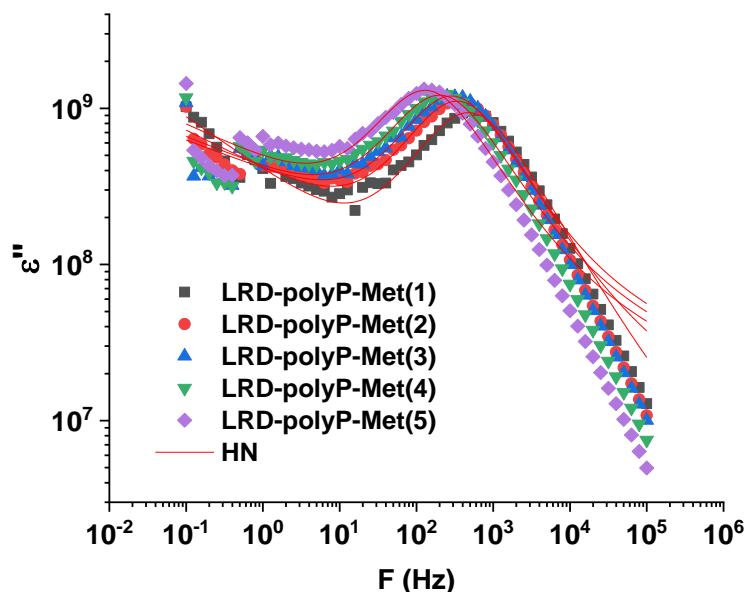
A parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica dos sistemas LRD-polyP-Met, figuras 63 e 64 respectivamente, apresentaram um comportamento semelhante aos sistemas discutidos nos tópicos anteriores. O aumento de ϵ' e ϵ'' nas regiões de baixa frequência apontam para a polarização de cargas espaciais. Novamente compreende-se que esta polarização é provocada pela migração de portadores de carga.

Figura 62 – Parte real da permissividade do sistema LRD-polyP-Met, Laponita 1,5%, $C_{polyP}=2.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ e metanol (1) 4,25%; (2) 11,8%; (3) 18,2% (4)23,7% e (5) 30,8%..



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Figura 63 – Parte imaginária da permissividade do sistema LRD-polyP-Met, Laponita 1,5%, $C_{\text{polyP}} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ e metanol (1) 4,25%; (2) 11,8%; (3) 18,2% (4)23,7% e (5) 30,8%.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Diferentemente dos sistemas coacervados LRD-polyP- Ca^{2+} , os picos de relaxação para o LRD-polyP-Met em ϵ'' são observados em frequências menores (10^2 Hz). Essas relaxações em baixa frequência (LFR) podem ser atribuídas à polarização interfacial de cargas espaciais. De acordo com Neagu *et al.*, (2000) esta polarização está relacionada com a migração de íons através da condutividade *dc*.

O aumento da concentração do Metanol no sistema LRD-polyP provocou modificações na resposta dielétrica do material, figura 64. Com o aumento da concentração de metanol, observou-se um aumento do tempo de relaxação, isso pode estar relacionado com a diminuição da constante dielétrica da dispersão, que leva à desestabilização do sistema e a diminuição da concentração das moléculas de água na vizinhança das cadeias de polyP através do processo de desidratação, implicando numa diminuição na mobilidade de íons na amostra.

Os valores obtidos através do ajuste ao gráfico da parte imaginária da permissividade estão descritos na tabela 23.

De acordo com os resultados obtidos para o parâmetro *s*, é possível observar um aumento de *s* à medida que aumenta-se a concentração de metanol. Como visto anteriormente, quanto maior o valor de *s* melhor é o movimento de cargas na amostra. No entanto, esses valores não estão de acordo com os resultados obtidos para o tempo de relaxação (t_1), cujo valores mostraram que o aumento da concentração do metanol aumentou o tempo de relaxação. Maior

tempo de relaxação está associado a menor mobilidade do portador de cargas dentro da amostra. Este comportamento será melhor entendido na análise da condutividade *ac*.

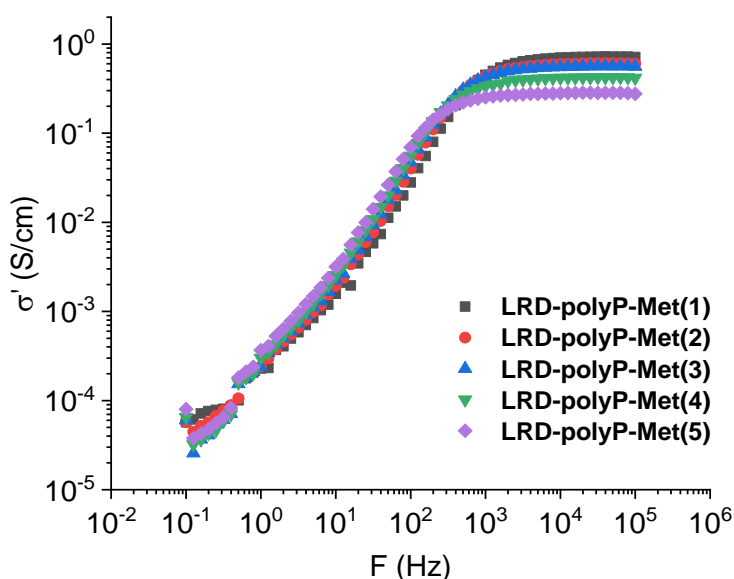
Tabela 23 - Parâmetros obtidos através do ajuste da equação de Havriliak-Negami e Jonscher para sistemas LRD-polyP-Met.

Parâmetros						
Amostras	A	s	τ_1 (s)	α_1	β_1	$\Delta\epsilon'_1$
LRD-polyP-Met(1)	$6,39 \cdot 10^{-5} \pm$	$0,66631 \pm$	$3,25 \cdot 10^{-4} \pm$	$0,09643 \pm$	$1 \pm$	$2,06 \cdot 10^9 \pm$
LRD-polyP-Met(2)	$1,73 \cdot 10^{-6}$	$0,02191$	$5,43 \cdot 10^{-5}$	$0,04402$	$0,1323$	$6,84 \cdot 10^7$
LRD-polyP-Met(3)	$5,49 \cdot 10^{-5} \pm$	$0,75931 \pm$	$4,56 \cdot 10^{-4} \pm$	$0,07033 \pm$	$1 \pm$	$2,25 \cdot 10^9 \pm$
LRD-polyP-Met(4)	$1,96 \cdot 10^{-6}$	$0,02397$	$5,43 \cdot 10^{-5}$	$0,04566$	$0,1293$	$1,03 \cdot 10^8$
LRD-polyP-Met(5)	$4,89 \cdot 10^{-5} \pm$	$0,81187 \pm$	$5,40 \cdot 10^{-4} \pm$	$0,05968 \pm$	$1 \pm$	$2,33 \cdot 10^9 \pm$
LRD-polyP-Met(1)	$3,03 \cdot 10^{-6}$	$0,03463$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$0,06738$	$0,1978$	$1,87 \cdot 10^8$
LRD-polyP-Met(2)	$5,12 \cdot 10^{-5} \pm$	$0,80091 \pm$	$7,68 \cdot 10^{-4} \pm$	$0,07325 \pm$	$1 \pm$	$2,40 \cdot 10^9 \pm$
LRD-polyP-Met(3)	$3,36 \cdot 10^{-6}$	$0,03996$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$0,07325$	$0,2166$	$2,15 \cdot 10^8$
LRD-polyP-Met(4)	$6,07 \cdot 10^{-5} \pm$	$0,78005 \pm$	$1,18 \cdot 10^{-3} \pm$	$0,07194 \pm$	$1 \pm$	$2,56 \cdot 10^9 \pm$
LRD-polyP-Met(5)	$4,27 \cdot 10^{-6}$	$0,04803$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$0,08718$	$0,1978$	$2,73 \cdot 10^8$

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

A figura 65 apresenta a dependência da condutividade em função da frequência para os sistemas LRD-polyP-CH₃OH.

Figura 64 – Componente real da condutividade do sistema LRD-polyP-Met, Laponita 1,5%, $C_{\text{polyP}} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ e metanol (1) 4,25%; (2) 11,8%; (3) 18,2% (4) 23,7% e (5) 30,8%.



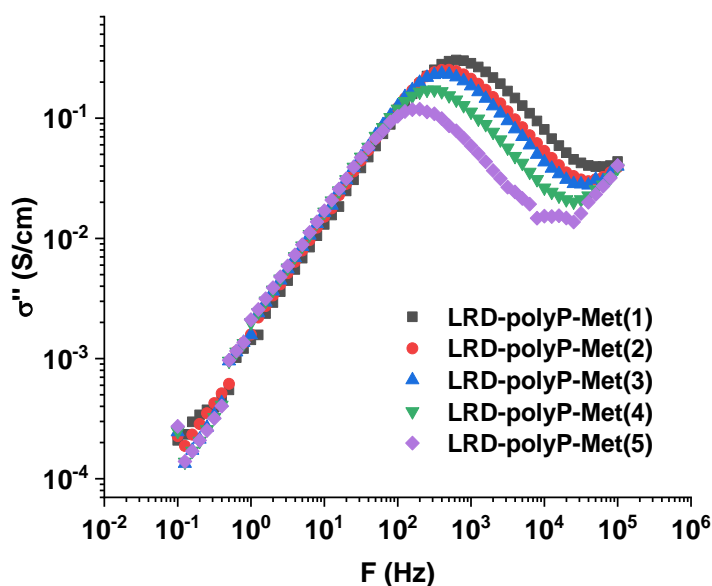
Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Observa-se que a adição do metanol na matriz do sistema provoca diminuição da condutividade. Tendo em vista que a condutividade é proporcional à densidade e mobilidade dos portadores de carga, essa tendência está de acordo com os resultados obtidos para o tempo de relaxação e deve estar relacionada com a diminuição das moléculas de água na solução à medida que aumenta a concentração de metanol.

O sistema LRD-polyP-Met não apresenta o patamar de condutividade dc em baixas frequências, isso pode ocorrer devido à forte polarização das cargas espaciais no eletrodo, observada em ϵ' . A dispersão em baixas frequências (LF) é provocada pela polarização do eletrodo, que pode estar relacionada ao bloqueio de íons na interface eletrodo/amostra, essa característica é intrínseca dos condutores iônicos (SKOVROINSKI; DE OLIVEIRA; GALEMBECK, 2019). Já o platô de condutividade observado em altas frequências, característico do modelo de Dyre, revela que o mecanismo de condução pode ser bem descrito pelo processo de *hopping*.

A frequência crítica pode ser bem observada como um pico de relaxação da parte imaginária da condutividade (σ'') em função da frequência. A figura 66 mostra o deslocamento do pico de relaxação nos diferentes sistemas, onde observa-se a frequência crítica. Frequências mais altas que a frequência de pico corresponde ao patamar da parte real da condutividade, e as frequências menores corresponde a região de dispersão da condutividade real.

Figura 65 – Componente imaginária da condutividade do sistema LRD-polyP-Met, Laponita 1,5%, $C_{\text{polyP}} = 2.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ e metanol (1) 4,25%; (2) 11,8%; (3) 18,2% (4)23,7% e (5) 30,8%.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

As amostras com maiores proporções de metanol foram as que apresentaram menores valores de frequência máxima, conforme apresentado na tabela 24. Um maior valor de $f_{\text{máx}}$

implica numa maior quantidade de sítios disponíveis para hopping, o que está de acordo com os maiores valores de condutividade para as amostras com menor concentração de metanol.

Tabela 24 – Frequência de pico na condutividade imaginária para os coacervados de LRD-polyP-Met.

Amostras	Frequência de pico em $\sigma''(f)$ (Hz)
LRD-polyP-Met(1)	655,22
LRD-polyP-Met(2)	457,87
LRD-polyP-Met(3)	413,99
LRD-polyP-Met(4)	270,96
LRD-polyP-Met(5)	172,92

Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Os valores de condutividade dc foram estimados através da relação da perda dielétrica com o inverso da frequência. Os valores obtidos encontram-se descritos na tabela 25.

Tabela 25 – Dados da condutividade dc para os coacervados de LRD-polyP-Met.

Amostras	σ_{dc} (S/cm)
LRD-polyP-Met(1)	$5,26 \cdot 10^{-7}$
LRD-polyP-Met(2)	$2,46 \cdot 10^{-7}$
LRD-polyP-Met(3)	$5,26 \cdot 10^{-8}$
LRD-polyP-Met(4)	$1,49 \cdot 10^{-7}$
LRD-polyP-Met(5)	$1,81 \cdot 10^{-7}$

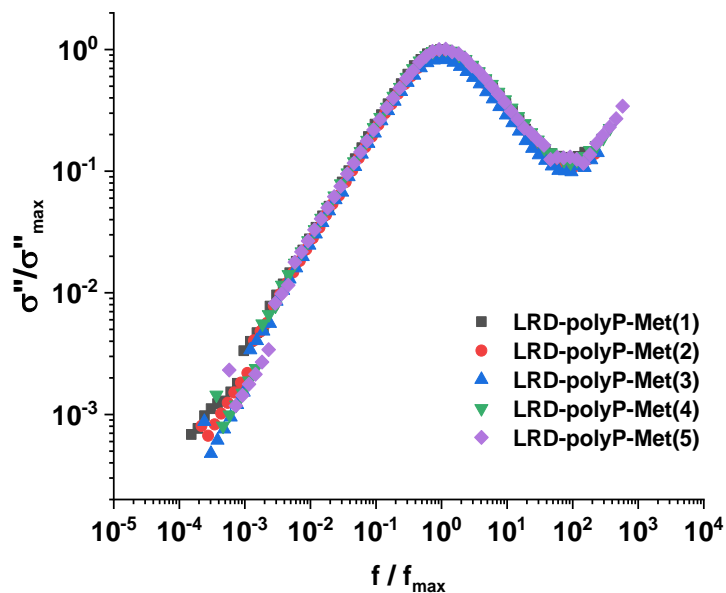
Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

Nota-se que as amostras com maiores valores de condutividade dc são as amostras com menores concentrações de metanol. Estes valores de σ_{dc} , podem ser associados com os resultados de polarização interfacial. Isto é, essas amostras com menores concentrações de metanol apresentaram diminuições de $\varepsilon'(f)$, correspondente a uma queda na polarização interfacial, resultando na diminuição da barreira energética à transferência de carga interfacial.

Através do gráfico *master* da parte imaginária da condutividade é possível visualizar melhor o efeito do aumento da concentração do metanol nos sistemas, figura 67. Nota-se que para os sistemas em estudo há uma sobreposição dos sistemas na região abaixo da frequência crítica, indicando que esses sistemas apresentam mecanismos de condução semelhantes. No entanto, na região acima da frequência crítica, é observada uma não sobreposição da amostra

LRD-polyP-Met(3), que pode ser atribuída aos saltos e movimentos de vibração dos íons em menor escala de tempo indicando mudanças na região do patamar da condutividade.

Figura 66 – Gráfico master da parte imaginária da condutividade para os coacervados LRD-polyP-Met, Laponita 1,5%, $C_{\text{polyP}} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ e metanol (1) 4,25%; (2) 11,8%; (3) 18,2% (4)23,7% e (5) 30,8%.



Fonte: elaborada pelo autor, 2022.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho exploramos o uso de clusters LRD-polyP como *building blocks* para formação de fases aprisionadas. As interações entre as cadeias de polifosfato e os discos de Laponita sugerem a formação de um estado aprisionado denominado vidro de Wigner, formado por clusters. Esses clusters foram avaliados na presença de íons de cálcio e metanol para a formação de géis e coacervados.

Foi possível concluir que parâmetros como concentração dos componentes e sua razão de cargas, influenciam diretamente na formação dos géis e coacervados. As observações visuais nos sistemas LRD-polyP-Ca²⁺ mostraram que a presença do polifosfato e cálcio na matriz desses sistemas tem um efeito importante na estabilidade coloidal. A depender da razão [P]:[Ca²⁺], os sistemas podem ser divididos em: géis fracos ou coacervados.

O aumento da concentração de cálcio na matriz LRD-polyP induziu a separação de fase líquido-líquido, mostrando que a presença do cálcio no sistema leva a uma desestabilização da dispersão, favorecendo a formação do coacervado. A respeito das interações LRD-polyP e Ca²⁺ foram sugeridas hipóteses que: (a) as interações podem ocorrer entre Ca²⁺ com as faces negativas da Laponita, (b) interações entre os clusters LRD-polyP e os íons de Ca²⁺ via formação de pontes e (c) interações simultâneas entre os íons de Ca²⁺ e a face da Laponita e entre o Ca²⁺ e as cadeias poliméricas do polyP.

Já a presença do metanol no sistema causa a redução da constante dielétrica da dispersão LRD-polyP, levando a formação de um sistema aprisionado de aspecto turvo.

Através da reologia foi avaliado o comportamento dos sistemas em diferentes concentrações de cálcio, Laponita e polifosfato, a fim de observar a influência desses componentes. A partir disso foi possível concluir que os coacervados apresentam melhor integridade estrutural em relação ao vidro de Wigner, mostrando que em maiores concentrações de cálcio as propriedades reológicas dos materiais foram aprimoradas. O aumento da Laponita demonstrou efeito na viscosidade do material, refletindo sua influência nas propriedades mecânicas do sistema, tornando-os mais resistentes ao *stress*. O polifosfato, por sua vez, não demonstrou forte influência nas propriedades reológicas, sugerindo que modificações na concentração de polifosfato não afetará significativamente as propriedades mecânicas dos materiais. Todos os materiais avaliados apresentaram característica de *shear-thinning* indicando seu potencial para uso como biomaterial injetável.

A caracterização elétrica desses sistemas mostra que as relaxações dielétricas que ocorreram em alta frequência são resultados do *hopping* do próton na matriz. O aumento de

cálcio na matriz promoveu melhorias nos caminhos de condução e no tempo de relaxação dos materiais, aumentando sua condutividade de 0,6 para 2,0 S/cm. Enquanto, a presença do polifosfato e da Laponita não interferiu significativamente nas propriedades elétricas. Em relação a presença do metanol, foi possível observar uma diminuição da condutividade com o aumento da concentração de metanol, esta tendência está em conformidade com a diminuição das moléculas de água na dispersão.

No geral, pode-se concluir que os materiais em estudo apresentam propriedades promissoras para aplicações no ramo da Engenharia de Tecidos, como também no transporte de cargas, empregado nos capacitores, baterias e outros dispositivos conversores e armazenadores de energia. A boa biocompatibilidade do polifosfato e da Laponita permite futuras aplicações biomédicas como a incorporação de células troncos para entrega celular. Os biomateriais para regeneração de tecidos devem ter boas propriedades de condução iônica, apresentar componentes biocompatíveis, resistência mecânica e estrutural, sendo capazes de manter sua integridade estrutural após ser injetado num meio fisiológico. Esses materiais baseados nas interações LRD-polyP apresentaram muitas dessas características, sendo necessário testes biomédicos que avalie seu comportamento *in vitro* e *in vivo*.

REFERÊNCIAS

ADDITIVES, B. Y. K.; INSTRUMENTS, Data Sheet. S212. **Issue Jul**, 2008.

ACKERMANN, M. *et al.* Biomimetic transformation of polyphosphate microparticles during restoration of damaged teeth. **Dental Materials**, v. 35, n. 2, p. 244–256, fev. 2019.

ANANTHA, P. S.; HARIHARAN, K. ac Conductivity analysis and dielectric relaxation behaviour of NaNO₃–Al₂O₃ composites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 121, n. 1-2, p. 12-19, 2005.

AOUADA, F. A. *et al.* Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poli(acrilamida e metilcelulose). **Química Nova**, v. v. 32, p. 1482–1490, 2009.

ARAY, Y. *et al.* Electrostatics for exploring the nature of water adsorption on the laponite sheets' surface. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 34, p.8946–8952, 2003.

ARYEE, F. N.A; NICKERSON, M. T. Formation of electrostatic complexes involving mixtures of lentil protein isolates and gum Arabic polysaccharides. **Food Research International**, v. 48, n. 2, p. 520-527, 2012.

BANACH, M. *et al.* A chemical method of the production of" heavy" sodium tripolyphosphate with the high content of Form I or Form II. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 11, n. 2, p. 13-20, 2009.

BARNES, Howard A. Thixotropy — a review. **Journal of Non-Newtonian fluid mechanics**, v. 70, n. 1-2, p. 1-33, 1997.

BECHER, Tiago B. *et al.* The structure–property relationship in LAPONITE® materials: From Wigner glasses to strong self-healing hydrogels formed by non-covalent interactions. **Soft Matter**, v. 15, n. 6, p. 1278-1289, 2019.

BIANCHI, R. F. *et al.* Alternating electrical conductivity of polyaniline. **The Journal of chemical physics**, v. 110, n. 9, p. 4602-4607, 1999.

BRIGATTI, M. F. *et al.* Structure and mineralogy of clay minerals. In: **Developments in clay science**. Elsevier, p. 21-81, 2013.

BUNGENBERG DE JONG, M. G. In: Kruyt, G. R. (ed.) *Colloid Science, Reversible System*, New York, v. II pp. 335- 432, 1949.

BURGESS, D. J. Complex coacervation: microcapsule formation. In: **Macromolecular complexes in chemistry and biology**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 285-300, 1994.

BYK ADDITIVES & INSTRUMENTS, **Laponite Performance Additives**, Technical Brochure Available Online At (<https://www.byk.com/en>), 2014.

CARVALHO, D. N. *et al.* Seaweed polysaccharides as sustainable building blocks for biomaterials in tissue engineering. In: **Sustainable Seaweed Technologies**. Elsevier, p. 543-587, 2020.

CHUNG, J. H. *et al.* Non-degradable polymer nanocomposites for drug delivery. **Expert opinion on drug delivery**, v. 8, n. 6, p. 765-778, 2011.

CINI, N.; BALL, V. Polyphosphates as inorganic polyelectrolytes interacting with oppositely charged ions, polymers and deposited on surfaces: fundamentals and applications. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 84-97, 2014.

CORBRIDGE, D. E. C. **Phosphorus: chemistry, biochemistry and technology**. CRC press, 2013.

COUTO, Jullianna Dénes. **Generalização do modelo de barreiras de energias livres aleatórias para o estudo da condutividade AC de sistemas sólidos desordenados**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

COLE, K. S; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. **The Journal of chemical physics**, v. 9, n. 4, p. 341-351, 1941.

CULLEN, P. J. Fluid Rheology in Novel Thermal and Non-Thermal Processes. In: **Novel Thermal and Non-Thermal Technologies for Fluid Foods**. Academic Press, p. 35-61, 2012.

CUMMINS, H. Z. Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 41-43, p. 3891-3905, 2007.

DANIEL, L. M. *et al.* Edge-modification of laponite with dimethyl-octylmethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 321, n. 2, p. 302-309, 2008.

DE ARAÚJO, A. C. V. *et al.* Localized to long-range conductivity in polyaniline/magnetite nanocomposites followed by dielectric relaxation spectroscopy. **Colloid and Polymer Science**, v. 293, n. 6, p. 1675–1683, jun. 2015.

DIAS FILHO, F. A. *et al.* Spectroscopic study and local coordination of polyphosphate colloidal systems. **Langmuir**, v. 21, n. 5, p. 1776-1783, 2005.

DIOSA, J. E. *et al.* Dielectric relaxation in NH₄HSO₄ above room temperature. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 13-14, p. 1107-1110, 2006.

DUCEL, V. *et al.* Evidence and characterization of complex coacervates containing plant proteins: application to the microencapsulation of oil droplets. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 232, n. 2-3, p. 239-247, 2004.

DYRE, J. C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 5, p. 2456-2468, 1988.

DYRE, J. C; SCHRØDER, T. B. Universality of ac conduction in disordered solids. **Reviews of Modern Physics**, v. 72, n. 3, p. 873, 2000.

EGHBAL, N; CHOUDHARY, R. Complex coacervation: Encapsulation and controlled release of active agents in food systems. *Lwt*, v. 90, p. 254-264, 2018.

FITCH, F. R. *et al.* Rheological study of blends of laponite and polymeric thickeners. In: **Advances in measurement and control of colloidal processes**. Butterworth-Heinemann, p. 292-307, 1991.

FRANCO, D. F. Processo de preparação de vidros pela reação de coacervação de polifosfato em solução aquosa, em temperatura ambiente. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011.

FRANCO, D. F. *et al.* Preparation and structural characterization of sodium polyphosphate coacervate as a precursor for optical materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 180, p. 114-121, 2016.

GAHARWAR, A. K. *et al.* Bioactive silicate nanoplatelets for osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells. **Advanced materials**, v. 25, n. 24, p. 3329-3336, 2013.

GAHARWAR, A. K. *et al.* Physically crosslinked nanocomposites from silicate-crosslinked PEO: mechanical properties and osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells. **Macromolecular bioscience**, v. 12, n. 6, p. 779-793, 2012.

GAWRI, R. *et al.* Inorganic Polyphosphate in Tissue Engineering. In: **Inorganic Polyphosphates in Eukaryotic Cells**. Springer, Cham, 2016. p. 217-239.

GENCHI, G. G. *et al.* P (VDF-TrFE)/BaTiO₃ Nanoparticle Composite Films Mediate Piezoelectric Stimulation and Promote Differentiation of SH-SY5Y Neuroblastoma Cells. **Advanced Healthcare Materials**, v. 5, n. 14, p. 1808-1820, 2016.

GERHARDT, R. Impedance and dielectric spectroscopy revisited: Distinguishing localized relaxation from long-range conductivity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 55, n. 12, p. 1491-1506, dez. 1994.

GONG, Z. *et al.* "Injectable Thixotropic Hydrogel Comprising Regenerated Silk Fibroin and Hydroxypropylcellulose." **Soft Matter**, v. 8 (10), p. 2875-83, 2012.

GREENWOOD, N. N; EARNSHAW, A. **Chemistry of Elements**. 2ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1376p, 1998.

GUSTAVSON, K. H.; LARSSON, A. The interaction of polymetaphosphates with hide protein. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 5, n. 9-10, p. 1221-1243, 1951.

HAVRILIAK, S; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. **Polymer**, v. 8, p. 161-210, 1967.

HOPPE, A. *et al.* A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics. **Biomaterials**, v. 32, n. 11, p. 2757-2774, 2011.

ISLAM, A. *et al.* An investigation of ac impedance and dielectric spectroscopic properties of conducting chitosan-silane crosslinked-poly (vinyl alcohol) blended films. **Materials Research**, v. 18, n. 6, p. 1256-1263, 2015.

JIANG, T. *et al.* Electrospinning of polymer nanofibers for tissue regeneration. **Progress in polymer Science**, v. 46, p. 1-24, 2015.

JIANG, L *et al.* Three-dimensional printing and injectable conductive hydrogels for tissue engineering application. **Tissue Engineering Part B: Reviews**, v. 25, n. 5, p. 398-411, 2019.

JONSCHER, A. K. The 'universal' dielectric response. **Nature**, v. 267, n. 5613, p. 673-679, 1977.

JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in solids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. 14, p. R57, 1999.

JOHNSON, N. R.; WANG, Y. Coacervate delivery systems for proteins and small molecule drugs. **Expert Opinion On Drug Delivery**, v. 11, n. 12, p. 1829-1832, 2014.

KAO, K. C. Dielectric Phenomena in Solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes, **Elsevier**, 41–114, California: 2004.

KARIMI, F. *et al.* Fish gelatin/laponite biohybrid elastic coacervates: a complexation kinetics–structure relationship study. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 61, p. 102-113, 2013.

KEASLING, J. D. Regulation of intracellular toxic metals and other cations by hydrolysis of polyphosphate. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 829, n. 1, p. 242-249, 1997.

KEREN, R. *et al.* Settling and flocculation value of sodium-montmorillonite particles in aqueous media. **Soil Science Society of America Journal**, v. 52, n. 1, p. 76-80, 1988.

DE KRUIF, C. G. *et al.* Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 9, n. 5, p. 340-349, 2004.

KULAEV, I. S. *et al.* **The biochemistry of inorganic polyphosphates**. John Wiley & Sons, 2005.

LABANDA, J; LLORENS, J. Rheology of Laponite colloidal dispersions modified by sodium polyacrylates. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 249, n. 1-3, p. 127-129, 2004.

LAPASIN, R. *et al.* Rheology of Laponite-scleroglucan hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 168, p. 290-300, 2017.

LAGALY, G; ZIESMER, S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. **Advances in colloid and interface science**, v. 100, p. 105-128, 2003.

LARSON, R. G; WEI, Y. A review of thixotropy and its rheological modeling. **Journal of Rheology**, v. 63, n. 3, p. 477-501, 2019.

LIMA, E. C. D. O. *et al.* Fracionamento de polifosfato de sódio e caracterização por RMN de ³¹P: um experimento para aulas de físico-química. **Química Nova**, 33(9), 1991-1995, 2010.

LIU, S. *et al.* Effect of pH, salt, and biopolymer ratio on the formation of pea protein isolate–gum Arabic complexes. **J. Agric. Food Chem**, 57 (4), pp. 1521-1526, 2009.

LIU, X; BHATIA, S. R. Laponite® and Laponite®-PEO hydrogels with enhanced elasticity in phosphate-buffered saline. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 26, n. 7, p. 874-879, 2015.

LIU, J. *et al.* Review for carrageenan-based pharmaceutical biomaterials: favourable physical features versus adverse biological effects. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 27-36, 2015.

LOKHANDE, G. *et al.* Nanoengineered injectable hydrogels for wound healing application. **Acta biomaterialia**, v. 70, p. 35-47, 2018.

LORENZ, B. *et al.* Changes in metabolism of inorganic polyphosphate in rat tissues and human cells during development and apoptosis. **Biochim Biophys Acta**, 1335(1–2):51–60, 1997.

MASSON, N. C. *et al.* Calcium and iron (III) polyphosphate gel formation and aging. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 121, n. 2-3, p. 247-255, 1997.

MACDONALD, J. R; BARSOUKOV, E. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. **History**, v. 1, n. 8, p. 1-13, 2005.

MEHRALI, Mehdi *et al.* Nanoreinforced hydrogels for tissue engineering: Biomaterials that are compatible with load-bearing and electroactive tissues. **Advanced Materials**, v. 29, n. 8, p. 1603612, 2017.

MENDES, L. G. *et al.* Ionic transport in aluminum polyphosphate hydrogels. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 281, n. 1–3, p. 99–104, jun. 2006.

MEWIS, J; WAGNER, N. J. Thixotropy. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147, p. 214-227, 2009.

MOLITON, André. **Basic electromagnetism and materials**. Springer Science & Business Media, 2007.

MOMENI, A; FILIAGGI, M. J. Comprehensive study of the chelation and coacervation of alkaline earth metals in the presence of sodium polyphosphate solution. **Langmuir**, v. 30, n. 18, p. 5256-5266, 2014.

MOURINO, V. *et al.* Metallic ions as therapeutic agents in tissue engineering scaffolds: an overview of their biological applications and strategies for new developments. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 9, n. 68, p. 401-419, 2012.

MOURCHID, A. *et al.* Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions. **Langmuir**, v. 11, n. 6, p. 1942-1950, 1995.

MÜLLER, F. *et al.* Platelet polyphosphates are proinflammatory and procoagulant mediators in vivo. **Cell**, v. 139, n. 6, p. 1143-1156, 2009.

MÜLLER, W. EG. *et al.* **A biomimetic approach to ameliorate dental hypersensitivity by amorphous polyphosphate microparticles.** *Dent Mater*, 32 (2016), pp. 775-783.

MÜLLER, W. E. G. *et al.* Transformation of Amorphous Polyphosphate Nanoparticles into Coacervate Complexes: An Approach for the Encapsulation of Mesenchymal Stem Cells. **Small**, v. 14, n. 27, p. 1801170, jul. 2018.

MÜLLER, W. EG. *et al.* Uptake of polyphosphate microparticles in vitro (SaOS-2 and HUVEC cells) followed by an increase of the intracellular ATP pool size. **PLoS One**, v. 12, n. 12, p. e0188977, 2017.

MÜLLER, W. EG. A novel biomimetic approach to repair enamel cracks/carious damages and to reseal dentinal tubules by amorphous polyphosphate. **Polymers**, 9, p. 120, 2017.

NEAGU, R. M. *et al.* Electrical conductivity studies in nylon 11. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 11, p. 6669-6677, 2000.

OLIVEIRA, Rodrigo José de. **Materiais híbridos de polifosfatos: fotoquímica, caracterização (di) elétrica e sua utilização em capacitores eletroquímicos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2008.

PAL, P; GHOSH, A. Ion conduction and relaxation mechanism in ionogels embedded with imidazolium based ionic liquids. **Journal of Applied Physics**, v. 126, n. 13, p. 135102, 2019.

PAPO, A. *et al.* Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions: rheological characterization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, n. 1-3, p. 219-230, 2002.

PAVLI, M. *et al.* Matrix tablets based on carrageenans with dual controlled release of doxazosin mesylate. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 400, n. 1-2, p. 15-23, 2010.

PAVLOV, E. *et al.* Inorganic polyphosphate and energy metabolism in mammalian cells. **Journal of Biological Chemistry**, v. 285, n. 13, p. 9420-9428, 2010.

PEK, Y. S. *et al.* The development of a nanocrystalline apatite reinforced crosslinked hyaluronic acid–tyramine composite as an injectable bone cement. **Biomaterials**, v. 30, n. 5, p. 822-828, 2009.

PEREIRA, I. D. S. *et al.* Estudos de caracterização dos novos depósitos de argilas esmectíticas do município de Sossego, PB. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 223-230, 2014.

PIERRE, A. C. Structure of gels comprised of platelike particles. Case of boehmite, montmorillonite and kaolinite. **Journal de chimie physique**, v. 93, p. 1065-1079, 1996.

POLLAK, M; GEBALLE, T. H. Low-frequency conductivity due to hopping processes in silicon. **Physical Review**, v. 122, n. 6, p. 1742, 1961.

POHL, H. R. *et al.* Sodium and potassium in health and disease. **Interrelations Between Essential Metal Ions And Human Diseases**, p. 29-47, 2013.

POPA, E. G. *et al.* Chondrogenic potential of injectable κ -carrageenan hydrogel with encapsulated adipose stem cells for cartilage tissue-engineering applications. **Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, v. 9, n. 5, p. 550-563, 2015.

PRADHAN, D. K. *et al.* **Studies of dielectric relaxation and AC conductivity behavior of plasticized polymer nanocomposite electrolytes**. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008), pp. 597-608.

RAJU, G. G. **Dielectrics in Electric Fields: Tables, Atoms, and Molecules**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.

RAO, N. N. *et al.* Inorganic polyphosphate: essential for growth and survival. **Annual Review of Biochemistry**, v. 78, p. 605-647, 2009.

RASHCHI, F.; FINCH, J. A. Polyphosphates: a review their chemistry and application with particular reference to mineral processing. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 10-11, p. 1019-1035, 2000.

REDDY, T. G. *et al.* Structural and dielectric properties of barium bismuth titanate (BaBi₄Ti₄O₁₅) ceramics. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 6, n. 5, p. 571-580, 2011.

REFFITT, D. M. *et al.* Orthosilicic acid stimulates collagen type 1 synthesis and osteoblastic differentiation in human osteoblast-like cells in vitro. **Bone**, v. 32, n. 2, p. 127-135, 2003.

ROMANI, A. M. P. Cellular magnesium homeostasis. **Archives of Biochemistry And Biophysics**, v. 512, n. 1, p. 1-23, 2011.

RUZICKA, B; ZACCARELLI, E. A fresh look at the laponite phase diagram. **Soft Matter, Royal Society of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 1268–1286, 2011.

RUZICKA, B. *et al.* Observation of empty liquids and equilibrium gels in a colloidal clay. **Nature materials**, v. 10, n. 1, p. 56-60, 2011.

SAMUELSON, O. **Svensk kem. Tidskr.**, v. 56, p. 343, 1944.

SARIER, N. *et al.* The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 371, n. 1–3, p. 40–49, 20 nov. 2010.

SENE, T. **Nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/argilas**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) — Centro de Ciências Tecnológicas-CCT, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2012.

SHEIKHI, A. *et al.* Effect of ionic strength on shear-thinning nanoclay–polymer composite hydrogels. **Biomaterials science**, v. 6, n. 8, p. 2073-2083, 2018.

SHEIKHI, A. *et al.* Copper Removal Using Electrosterically Stabilized Nanocrystalline Cellulose. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 21, p. 11301–11308, 3 jun. 2015.

SHI, X. *et al.* Inorganic polyphosphate in *Bacillus cereus*: motility, biofilm formation, and sporulation. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 101, n. 49, p. 17061-17065, 2004.

SHIBA, T. *et al.* Effect of Inorganic Polyphosphate on Periodontal Regeneration. **Key Engineering Materials**, v. 254–256, p. 1119–1122, dez. 2003.

SHILOV, V. V. *et al.* Morphology, dielectric relaxation and conductivity of the novel polyurethanes with acid and ionic groups in the polyether segments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 275, n. 1–2, p. 116–136, 1 set. 2000.

SING, C. E.; PERRY, S. L. Recent progress in the science of complex coacervation. **Soft Matter**, v. 16, n. 12, p. 2885-2914, 2020.

Screen-Printed Gold Electrodes. **DropSens**. Disponível em: <https://www.dropsens.com/en/pdfs_productos/new_brochures/gold_electrodes.pdf>. Acesso em: 27 de jun. de 2022.

SKOVROINSKI, E. *et al.* Fast self-healing and rebuildable polyphosphate-based metallo-gels with mixed ionic-electronic conductivity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 533, p. 216–226, jan. 2019.

SLAUGHTER, B. V. *et al.* Hydrogels in regenerative medicine. **Advanced Materials**, v. 21, n. 32-33, p. 3307-3329, 2009.

SCHMITT, C; TURGEON, S. L. Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems. **Advances in colloid and interface Science**, v. 167, n. 1-2, p. 63-70, 2011.

SOUZA, C. J. F; GARCIA-ROJAS, E. E. Effects of salt and protein concentrations on the association and dissociation of ovalbumin-pectin complexes. **Food Hydrocolloids**, v. 47, p. 124-129, 2015.

SWAMINATHAN, R. Magnesium metabolism and its disorders. **The Clinical Biochemist Reviews**, v. 24, n. 2, p. 47, 2003.

TAILOR, N. K *et al.* Dielectric Relaxation and Polaron Hopping in Cs₂AgBiBr₆ Halide Double Perovskites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 126, n. 24, p. 10199-10208, 2022.

TECANTE, A; SANTIAGO, M. D. C. N. Solution properties of κ -carrageenan and its interaction with other polysaccharides in aqueous media. **Rheology**, v. 1, p. 241-264, 2012.

TERUYA, Márcia Yumi. Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e mistura de etanol/água. 2008. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências de Bauru, 2008.

THAKUR, A. *et al.* Injectable shear-thinning nanoengineered hydrogels for stem cell delivery. **Nanoscale**, v. 8, n. 24, p. 12362-12372, 2016.

THRIVIKRAMAN, G. *et al.* Unraveling the mechanistic effects of electric field stimulation towards directing stem cell fate and function: A tissue engineering perspective. **Biomaterials**, v. 150, p. 60-86, 2018.

TIMILSENA, Y. P. *et al.* Complex coacervation: Principles, mechanisms and applications in microencapsulation. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 1276-1286, 2019.

TOLSTOGUZOV, V. Food Polymers. In: JOSÉ MIGUEL AGUILERA, P. J. L. (Ed.). **Food Materials Science: Principles and Practice** v.1, 2007. cap. 21-44, p.662.

TOMÁS, H. *et al.* Laponite®: A key nanoplatform for biomedical applications? **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 14, n. 7, p. 2407-2420, 2018.

TSONOS, C. *et al.* Water sorption and dielectric relaxation spectroscopy studies in hydrated Nafion®(-SO₃K) membranes. **Journal of materials science**, v. 35, n. 23, p. 5957-5965, 2000.

UMEGAKI, T. *et al.* Thermal change of magnesium highpolyphosphate coacervates. **Bulletin Of The Chemical Society Of Japan**, v. 49, n. 8, p. 2105-2107, 1976.

VAN WAZER, J.R; CALLIS, C.F. Metal complexing by phosphates. **Chemical Review**, v. 58, p. 1011-1046, 1958.

VersaSTAT 3 Hardware Manual (Princeton Applied Research). **Ametek**, 2021. Disponível em: <https://www.ameteksi.jp//media/ameteksi/download_links/documentations/supportcenter/princetonappliedresearch/productmanuals/versastat-3-manual.pdf?revision=1761ad37-7dc9-4188-ae03d10c6778baa>. Acesso em: 27 de jun. de 2022.

WANG, X. *et al.* Amorphous polyphosphate, a smart bioinspired nano-/bio-material for bone and cartilage regeneration: towards a new paradigm in tissue engineering. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 6, n. 16, p. 2385-2412, 2018.

WILSON, S. A. *et al.* Shear-thinning and thermo-reversible nanoengineered inks for 3D bioprinting. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 50, p. 43449-43458, 2017.

WILLIAMS, R. *et al.* A molecular cell biology of lithium. **Biochemical Society Transactions**, v. 32, n. 5, p. 799-802, 2004.

YE, A. Complexation between milk proteins and polysaccharides via electrostatic interaction: principles and applications—a review. **International Journal Of Food Science & Technology**, v. 43, n. 3, p. 406-415, 2008.

YU, L; DING, J. Injectable hydrogels as unique biomedical materials. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 8, p. 1473-1481, 2008.

ZULIAN, L. *et al.* Dual aging behaviour in a clay–polymer dispersion. **Soft Matter**, v. 10, n. 25, p. 4513-4521, 2014.