

## PROPRIEDADES ÓPTICAS E MECÂNICAS DO ELETRÓLITO POLIMÉRICO A BASE DE GELATINA

**ALVES, Douglas B.C., MARINS, Natália H., CAMPOS, Gleider M., GONÇALVES, Margarete R., AVELLANEDA, César O.**

CDTec, Universidade Federal de Pelotas, CEP 96010-00, Pelotas, RS, Brasil;  
dugabus@uol.com.br

### 1 INTRODUÇÃO

Até os anos 70 do século XX muitos polímeros sintéticos foram considerados como sendo materiais isolantes, até que H. Schirakawa, A MacDiarmind e A. Heeger (prêmios Nobel em Química em 2000) demonstraram que polímeros com ligações duplas conjugadas, como poli (acetileno), podem conduzir elétrons. Também nesta época, começaram a ser pesquisados por P. Wright e M. Armand [1] polímeros que podem dissolver sais inorgânicos e, com isso, promover a condutividade iônica mudando a característica dos polímeros de isolantes para condutores. O primeiro eletrólito polimérico a ser apresentado foi obtido com poli (óxido de etileno) (PEO). Nesses estudos constatou-se que os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  podem ser complexados pelos heteroátomos presentes no PEO, bem como outros tipos de polímeros que doam elétrons originando um complexo de sal chamado de ESP [1]. Desde então, visando aplicações práticas, foram propostos diversos sistemas poliméricos com condutividade iônica, já que o PEO apresentava problemas devido à fusão da fase cristalina em torno de 60 °C. Além disso, as condutividades iônicas de ordem  $10^{-6}$  S/cm eram consideradas baixas. Portanto, com o objetivo de diminuir a cristalinidade e aumentar a condutividade foram adotadas modificações tais como enxertias, entrecruzamentos e plastificações usando PEO e outros polímeros como PVA, PVC e PVDF [2]. Em seguida, desenvolveram-se estudos que envolveram matrizes sólidas, como cerâmicas e géis [3]. Nos últimos anos, devido a problemas ambientais como descarte de lixo e o uso excessivo de petróleo foram propostos estudos com eletrólitos à base de polímeros naturais, pois esses apresentam propriedades como biodegradação, facilidade de obtenção e baixo custo [4].

A gelatina demonstrou-se muito promissora como matéria-prima para obtenção de membranas transparentes e condutores iônicos com aplicações em dispositivos eletrocromicos e células solares.

Estudos já realizados [5] mostraram que os valores de condutividade iônica para os eletrólitos sólidos a base de polímeros aumentam até um valor limite, conforme ocorre à inserção de íons. Tentando melhorar ainda mais essa condutividade é comum utilizar plastificantes como o glicerol, pois ele aumenta a mobilidade dos íons diminuindo a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e permite maior flexibilidade e movimentação das cadeias do polímero. Essas propriedades mecânicas favoráveis, somadas a fácil preparação na forma de filme e a habilidade para formar um contato efetivo, entre eletrodo e eletrólito, tornam os eletrólitos sólidos poliméricos mais vantajosos em relação aos líquidos.

Três cadeias arranjam-se de forma helicoidal gerando uma tripla hélice, no local da junção dos aminoácidos prolina e hidroxypolina a qual é formada através de pontes de hidrogênio e detectada num comprimento aproximado de 180 nm. As fibras de colágeno, que se originam da superposição de várias triplas hélices, se estabilizam através de ligações cruzadas e, desse modo, originam uma estrutura de

rede tridimensional responsável pela insolubilidade do colágeno. Entretanto, o colágeno só se torna solúvel numa hidrólise forte.

Para poder ser útil como eletrólito, o polímero deve possuir algumas características como caráter amorfo, capacidade de solvatar íons, baixa temperatura de transição vítrea, estabilidade eletroquímica e dimensional, resistência mecânica e possibilidade de formar filmes finos ou pastilhas. Por outro lado, a introdução de nanopartículas de óxidos inorgânicos em eletrólitos poliméricos é conhecida há alguns anos, entretanto, sempre vista nos sistemas clássicos de poli (óxido de etileno) chamados de eletrólitos poliméricos compósitos, que são de grande interesse dos pesquisadores devido a sua importância para o desenvolvimento de baterias de estado sólido.

As propriedades mecânicas compreendem as respostas dos materiais às influências mecânicas externas manifestadas pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis, irreversíveis ou resistirem à fratura. Geralmente, essas características são avaliadas por meio de ensaios que indicam dependências tensão-deformação, sendo insuficientes para descrever os materiais poliméricos mecanicamente e a nível molecular. Assim, as características dos polímeros baseadas em suas propriedades mecânicas podem ser quantificadas através de métodos cujo empirismo é contrabalançado pelo rigor das condições estabelecidas nas normas técnicas. As propriedades mecânicas mais importantes decorrem de processos onde há grandes relaxações moleculares como relaxação sob tensão, escoamento sob peso constante e histerese. Essas condições dependem muito da temperatura, da capacidade de desenvolver deformações reversíveis pronunciadas, que são maiores em elastômeros. E também como da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos, os quais se influenciam mutuamente de modo substancial.

## **2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)**

Os eletrólitos foram preparados em um bécker a uma temperatura entre 50°C e 60°C com agitação. Primeiramente foram adicionados 15 mL de água mili-Q e 1,25 g de ácido acético glacial P.A. e, quando a temperatura atingiu 50°C, acrescentou-se 2 g de gelatina. Após a completa dissolução do polímero adicionaram-se 1,25 g de glicerol e 0,25 g de formaldeído. Após toda a homogeneização as amostras foram vertidas em Placas de Petri e secadas naturalmente, formando assim filmes

As medidas de transmitância UV-Vis foram realizadas nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm. Os espectros foram obtidos de filmes de espessura média de 0,04 mm, empregando o espectrômetro da Agilent Instruments.

O método escolhido realiza o ensaio mecânico por meio de tração e obtendo como resultado carga e alongamento do material para cada segundo de teste com velocidade de 1 mm por minuto. Os corpos de prova tinham 6,4 cm<sup>2</sup> de área com dimensões de 40x20x0,8 mm. Foram feitos 15 ensaios em quinze corpos de prova iguais.

## **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Uma propriedade importante em eletrólitos sólidos poliméricos é, além de uma boa condutividade iônica, a transparência na região do visível do espectro eletromagnético, o que possibilita, por exemplo, sua aplicação em janelas

eletrocromáticas. A Fig. 1 apresenta a medida de transmitância do filme do eletrólito à base de gelatina, observa-se que para  $\lambda = 633 \text{ nm}$  obteve-se uma transmitância de, aproximadamente, 90 %.

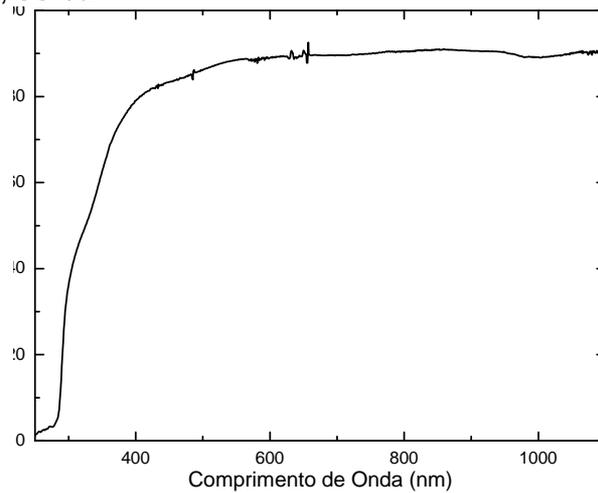


Figura 1 - Transmitância para o eletrólito a base de gelatina.

Com a análise de tração dos filmes, foi medido o comportamento dos filmes. Os polímeros têm como características mecânicas à tração muitas particularidades para cada conjunto de características químicas. O mais esperado para filmes plásticos é uma taxa de deformação elástica pronunciada e em seguida uma longa taxa de deformação plástica até a ruptura. No caso desse filme, a taxa de deformação elástica foi bem pronunciada e em seguida chegou rapidamente ao ponto de ruptura. Portanto, a deformação plástica nem se pronunciou no gráfico, foi insignificante em relação a outras características do gráfico. O eletrólito teve uma taxa praticamente constante de crescimento da carga ao longo do aumento da extensão. O coeficiente de variação da carga para todos os ensaios foi dentro dos padrões aceitáveis da norma ASTM D882.

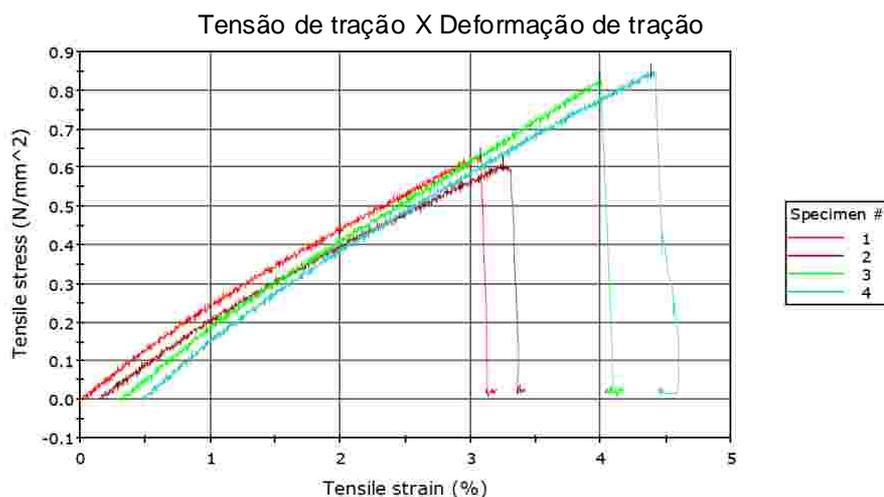


Figura 2 – Ensaio mecânico estático de tração no filme para direção longitudinal.

Os quinze corpos de prova comportaram todos da mesma forma com valores de resultados próximos. Espera-se isso ao se obter os corpos de amostra de uma única solução. Nas Fig. 2 e 3 foram dispostas 4 amostras para maior clareza e possibilidade de comparação.

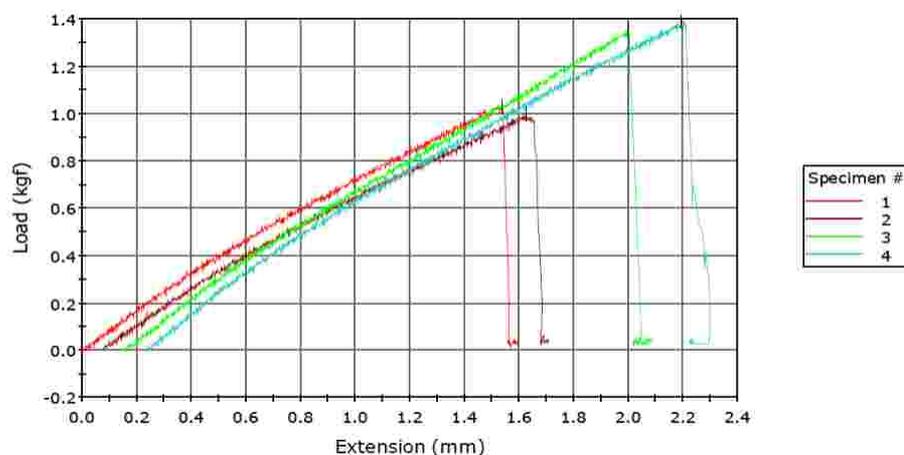


Figura 3 – Ensaio mecânico estático de tração no filme para direção longitudinal.

## 4 CONCLUSÃO

O eletrólito sólido a base de gelatina apresentou ótimas propriedades óticas e mecânicas, como maleabilidade e aderência. Em relação às propriedades óticas, o filme apresentou uma transmitância de, aproximadamente, 90 % para  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Este valor é ótimo levando em conta o seu uso em dispositivos electrocrômicos. Das propriedades mecânicas pode-se dizer que o comportamento típico não foi observado. O comportamento único é relevante e muito bem visto ao considerarmos a aplicação de um dispositivo electrocrômico que este eletrólito se destina.

**AGRADECIMENTOS:** FAPERGS, CAPES e CNPq.

## 5 REFERÊNCIAS

- [1]. Wright P.V, **Polymer Electrolytes**, British Polymer Journal v.7,p. 319-327, 1975.
- [2]. Rajedran S, Sivakumar, M. **Investigations on the effect of various plasticizers in PVA-PMMA solid polymer blend electrolytes**, Materials Letters, 58, p. 641-649, 2004.
- [3]. Gray F.M, **Solid polymer electrolytes: Fundamentals and technological applications**.
- [4]. Ray, S.S, Bousmina, M, **Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21<sup>st</sup> century materials world**. Progress in Materials Science, V.50, n8, p.962-1079, 2005.
- [5] Diogo F. Vieira, **Influência da concentração do  $\text{LiClO}_4$  na condutividade iônica de eletrólitos sólidos poliméricos a base de gelatina comercial** – 30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.