

## ELETROLÍTOS SÓLIDOS À BASE DE COLÁGENO

**IZABEL MORAES CALDEIRA<sup>1</sup>**; **ANDRESSA PEGLOW LUDTKE<sup>1</sup>**, **CAMILA MONTEIRO SCHOLANT<sup>1</sup>**, **FABIELE COLLOVINI TAVARES<sup>2</sup>**; **CESAR OROPESA AVELLANEDA<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas- izabel\_mc@hotmail.com*

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – andressa\_ludtke@live.com*

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – camila\_scholant@hotmail.com*

<sup>2</sup>*Universidade Federal do Rio Grande do Sul – fabieletavares@hotmail.com*

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – cesaravellaneda@hotmail.com*

### 1. INTRODUÇÃO

Os polímeros começaram a ganhar destaque na área de materiais em meados dos anos 70 pela capacidade de isolamento térmico e diversas propriedades mecânicas. Em 1977, descobriu-se que no poliacetileno dopado existia uma alta condutividade, o que chamou muito a atenção de pesquisadores para a área.

Segundo HIRANKUMARET et al. (2004), os materiais condutores de prótons têm recebido considerável atenção como materiais de eletrólito em aplicações tecnológicas, tais como as células de combustível, sensores e dispositivos eletrocrônicos. Em vista disto, uma variedade de condução de prótons, materiais poliméricos ou cerâmicos têm sido desenvolvidos buscando entender o comportamento do polímero à base de ácidos complexos como eletrólito condutor de prótons e suas aplicações como sensores de gás e dispositivos eletrocrônicos.

BASKARAN et al. (2006), reafirma que o desenvolvimento do sistema de polímeros com elevada condutividade iônica é um dos principais objetivos na pesquisa de polímeros. Várias abordagens têm sido feitas para modificar a estrutura de polímero eletrólitos a fim de melhorar as suas características elétricas, eletroquímicas e propriedades mecânicas. Estas abordagens incluem: sintetização de novos polímeros; reticulação de dois polímeros; mistura de dois polímeros; acréscimo de plastificantes para eletrólitos polimérico e acréscimo de inerte inorgânico de enchimentos para eletrólitos de compósitos poliméricos.

Entre estas abordagens citadas, a mistura de polímero é uma técnica útil para a concepção de materiais com uma ampla variedade de propriedades alterando a composição de matriz do polímero utilizado.

Conforme TRAVAIN et.al (2007), tais dispositivos eletrocrônicos apresentam grande interesse tecnológico devido aos seus baixos custos de produção e à possibilidade de integração com outros sistemas orgânicos e inorgânicos como transistores, diodos e baterias.

Sendo assim, a necessidade das pesquisas sobre dispositivos flexíveis está na necessidade de autonomia destes, que geralmente não conseguem acompanhar o desenvolvimento tecnológico que está ao seu redor.

Com isto, pretende-se estudar um eletrólito sólido a base de um polímero natural, que consiste em um ácido ou sal disperso em uma matriz polimérica a qual pode conduzir íons ou elétrons, se tornando uma alternativa eficiente para substituir os eletrólitos líquidos e cristais inorgânicos.

Neste contexto de polímeros naturais, destaca-se o colágeno, que é uma proteína dominante no tecido conjuntivo sendo encontrado sob várias formas em tecidos de todas as espécies de organismos multicelulares.

Este colágeno é uma proteína macromolecular constituída de três cadeias polipeptídicas (duas  $\alpha 1$  e uma  $\alpha 2$ ) que estão sob a forma helicoidal em sua porção

central e nas extremidades amínica e carboxílica permanecem nesta forma. (PRESTES, 2012). Sendo assim, objetivou-se a obtenção de um filme de colágeno que possua características de condutividade iônica, assim como ótimas propriedades mecânicas e ópticas. Para assim, possuir possibilidades de obter-se um dispositivo eletrocrômico flexível.

Para isto, será estudado o polímero natural do colágeno para a preparação de eletrólitos sólidos poliméricos com a adição de glicerol como plastificante, glutaraldeído como agente reticulante e ácido acético como fornecedor de prótons. Após esta preparação, foram realizadas as medidas de Difração de Raios-X e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

## 2. METODOLOGIA

Primeiramente, adicionou-se 0,0197 gramas de ácido acético glacial (Aldrich), a 40mL de água MiliporeMilli-Q em um bêquer sob agitação magnética. Estes valores foram determinados para obtermos uma mistura com pH determinado de 3,5 , do qual é o necessário para a formação de filmes de colágeno.

Em um bêquer, foram separados de 5mL até 8mL desta mistura e adicionou-se de 2 gramas até 6 gramas de Colágeno Tipo I, disponibilizado pelo IQSC-USP São Carlos, sob agitação magnética por 1 hora, afim de promover a dissolução do polímero na solução. Após, adicionou-se de 0,6 grama até 1 grama do plastificante glicerol (Synth) e de 0,6 até 1 gramas de glutaraldeído (Synth) para promover as ligações cruzadas nos eletrólitos. O sistema ficou sob agitação a temperatura ambiente por 30 minutos, para obtenção de eletrólitos homogêneos.

Após estes procedimentos, o bêquer com a solução, foi inserido no ultrassom de sonda UNIQUE modelo R2D091109, por 4 minutos pausadamente de 1 em 1 minuto, para que fossem eliminadas as bolhas de ar provenientes da agitação da solução e verteu-se para a placa petry, permanecendo no dessecador por aproximadamente 6 dias.

As medidas de condutividade iônica dos eletrólitos foram determinadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) através de um potenciostato Autolab-PGSTAT 302N, em um intervalo de frequência de  $10^1$  a  $10^6$  Hz, com voltagens aplicadas em amplitude de 5mV, das quais todas as análises foram realizadas em temperatura ambiente. Logo, para a análise de difração de raios-x dos eletrólitos sólidos a base de colágeno utilizou-se um difratômetro Shimadzu 6000, com uma fonte de radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418$  Å) a 30 kV e 30 mA, em um ângulo de varredura de 5-80° (2 $\theta$ ). Ambas análises foram realizadas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais, UFPel.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estuda-se para obter um bom eletrólito sólido, com certas características como: boa flexibilidade, transparência, aderência e também livre de imperfeições na superfície, foram realizados estudos e amostras com diferentes proporções adequadas de cada reagente. Logo após, iniciou-se a avaliação da condutividade máxima obtida conforme variação das quantidades de glicerol e glutaraldeído a cada amostra.

Para a análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), foram obtidas amostras de área 0,785cm $^2$ , através de um cortador com um vazador.

Analisamos através da EIE, duas melhores amostras (A e B) obtidas das demais amostras, das quais estão representadas na tabela a seguir:

QUANTIDADES	AMOSTRA A (%m/m)	AMOSTRA B (%m/m)
<b>Colágeno</b>	50%	55,5%
<b>Solução (MilioporeMilli-Q + Ácido acético) pH 3,5</b>	5 mL	5 mL
<b>Glutaraldeído</b>	25%	16,7%
<b>Glicerol</b>	25%	27,8%

Tabela 1: Quantidades utilizadas nas amostras A e B.

A dependência da condutividade iônica em relação a concentração de ácido fornece informações entre a interação entre os prótons e a matriz polimérica. A condutividade varia de acordo com vários fatores, tais como o tipo de ânion ou cátion, concentração do sal ou do ácido, temperatura etc. (RAPHAEL, 2010).

A partir disto, pretende-se futuramente variar a quantidade de ácido acético utilizada em cada amostra bem como o tipo de ácido, podendo ser usado o ácido clorídrico ou o ácido nítrico.

A impedância complexa do eletrólito polimérico a base de colágeno da amostra B, da qual obteve melhores resultados, está descrito na figura 1a, como podemos observar a seguir:

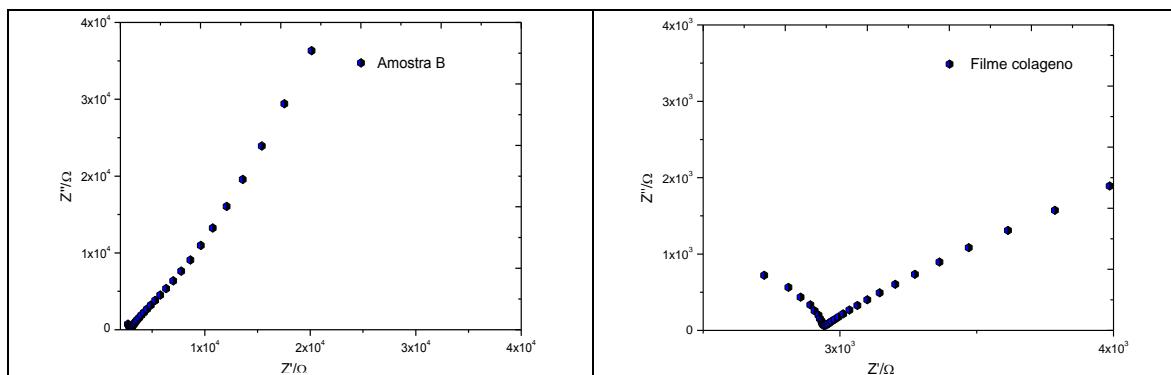


Figura 1: Impedância complexa do eletrólito da amostra B (a), Impedância complexa do eletrólito (amostra B), com aumento na região de baixas freqüências (b).

Os resultados mostrados na figura 1b, foram calculados utilizando a equação 1:

$$\sigma = L/(RA) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde as espessuras dos eletrólitos foram medidas com o uso de um paquímetro digital 150 MM/6" da marca Starret.

As condutividades encontradas nas duas amostras variam de  $1,1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  até um valor limite de  $1,6 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  para a amostra A, já na amostra B os valores variam de  $1,87 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  até um valor limite de  $2,52 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . O valor de condutividade máxima mostrado na figura 1b, nos traz que os eletrólitos a base de colágeno são promissores para o uso em dispositivos eletrocrônicos. Entretanto, nosso objetivo é aumentar estes valores para uma escala de  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ .

A figura 1b, apresenta a impedância complexa do eletrólito com aumento para melhor visualização, observando os processos difusoriais para baixas freqüências.

Através do modelo de Nyquist, observa-se na figura 3 a formação do semicírculo e posteriormente, na região de baixas frequências, o início de uma linha com ângulo de 45º. Sendo esse ângulo característico do início do processo difusional do tipo Warburg, mais citado para eletrólitos sólidos na literatura (COSTA, 2006), onde as espécies iônicas passam a se difundir no eletrodo de trabalho, acarretando na mudança de coloração do filme eletrocrômico.

Na figura 3, apresenta-se o difratograma referente ao eletrólito sólido polimérico de colágeno da amostra B. Observa-se um largo pico em  $2\theta=20^\circ$ , indicando que o eletrólito é predominante amorfó. A característica amorfá favorece na maior condutividade e transparência do eletrólito.

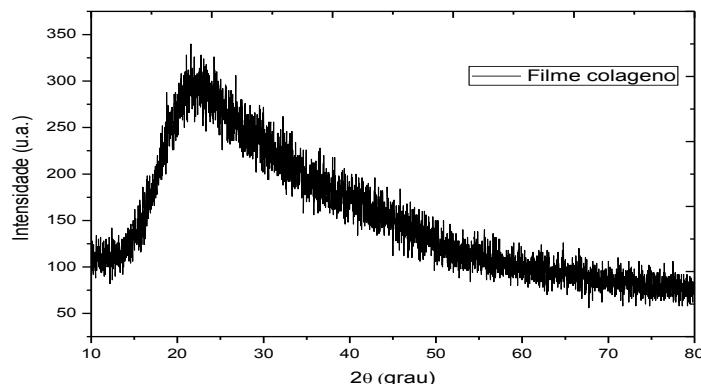


Figura 3: Difratograma da amostra B.

#### 4. CONCLUSÕES

Os eletrólitos sólidos à base de colágeno apresentaram boa condutividade iônica a temperatura ambiente como apresentado anteriormente como também apresentaram boas medidas de transmitância.

Sendo assim, caracteriza-se por ser um processo de fácil obtenção dos eletrólitos e de baixo custo, o que faz do uso de colágeno para eletrólitos viável na utilização de dispositivos eletrocrônicos flexíveis.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BASKARAN, R. et al. ac impedance, DSC and FT-IR investigations on (x)PVAc-(1-x)PVdFblends with LiClO<sub>4</sub>. **Elsevier**, Materials Chemistry and Physics 98, p. 55-61, 2006.
- HIRANKUMAR, G. et al. AC Impedance Studies on Proton Conducting Polymer Electrolyte Complexes(PVA+CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>). **The 2nd International Conference on Ionic Devices**. Anna University: Chennai, India, Nov. 2004, 28- 30.
- PRESTES, R. Colágeno e Seus Derivados: Características e Aplicações em Produtos Cárneos. **UNOPAR CientCiêncBiol Saúde**. 2013, vol 15(1), p. 65-74.,
- RAPHAEL, Ellen. **Estudo de Eletrólitos Poliméricos à Base de Agar para a Aplicação em Dispositivos Eletrocrônicos**. 2010. 147 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- TRAVAIN, S. et al. Dispositivos Flexíveis de Monitoramento de pH e de Deflexão Mecânica à Base de Polianilina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 2007.vol. 17, nº 4, p. 334-338.