

ELETRÓLITOS SÓLIDOS À BASE DE COLÁGENO

IZABEL MORAES CALDEIRA¹; ANDRESSA PEGLOW LUDTKE¹, CAMILA MONTEIRO SCHOLANT¹, FABIELE COLLOVINI TAVARES²; CESAR OROPESA AVELLANEDA¹

¹Universidade Federal de Pelotas– izabel_mc@hotmail.com

¹Universidade Federal de Pelotas – andressa_ludtke@live.com

¹Universidade Federal de Pelotas – camila_scholant@hotmail.com

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul – fabieletavares@hotmail.com

¹Universidade 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 eletrocrômicos. 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 eletrocrômicos.

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 eletrocrômicos 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 eletrocromico 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 Milipore Milli-Q em um béquer 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 béquer, 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 béquer 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 α ($\lambda=1.5418$ Å) a 30 kV e 30 mA, em um ângulo de varredura de 5-80° (2 θ). 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 0,785cm², através de um cortador com um vazador.

Analizamos 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)
Colágeno	50%	55,5%
Solução (Milipore Milli-Q + Ácido acético) pH 3,5	5 mL	5 mL
Glutaraldeído	25%	16,7%
Glicerol	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 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:

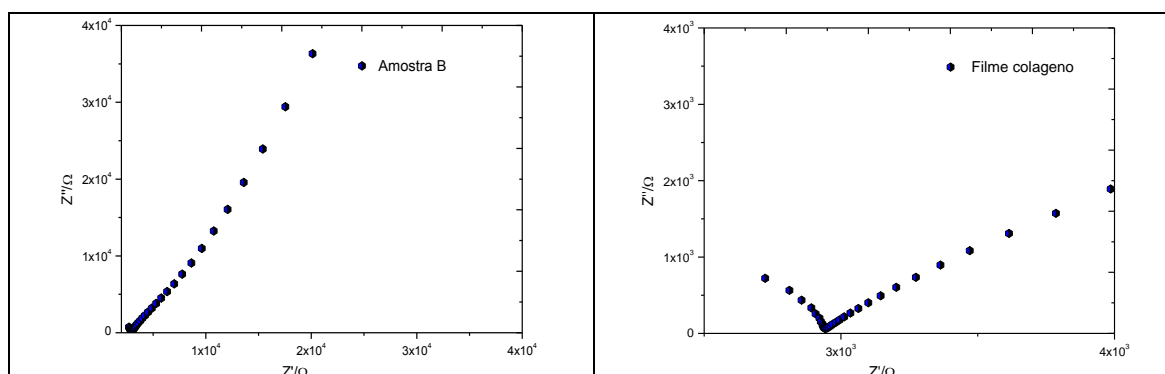


Figura 1: Impedância complexa do eletrólito da amostra B (a), Impedância complexa do eletrólito (amostra B), com aumento na região de baixas frequências (b).

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 eletrocromicos. 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 difusionais para baixas frequências.

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 45° . 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 eletrocromico.

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 amorfo. A característica amorfa favorece na maior condutividade e transparência do eletrólito.

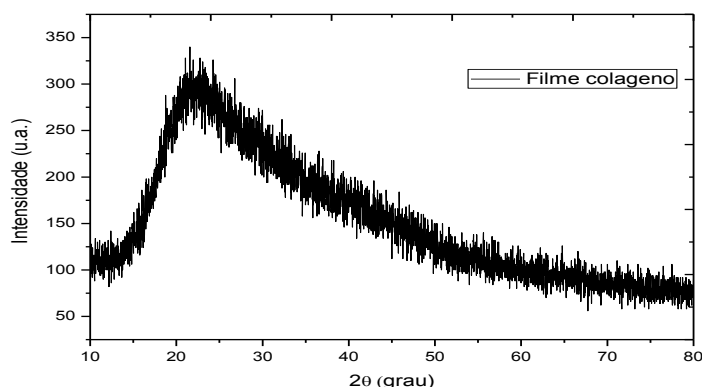


Figura 3: Difratograma da amostra B.

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 eletrocromicos flexíveis.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BASKARAN, R. et al. ac impedance, DSC and FT-IR investigations on (x)PVAc-(1-x)PVdF blends with LiClO₄. **Elsevier**, Materials Chemistry and Physics 98, p. 55-61, 2006.
- HIRANKUMAR, G. et al. AC Impedance Studies on Proton Conducting Polymer Electrolyte Complexes(PVA+CH₃COONH₄). **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 Eletrocromicos**. 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.