

ELETRÓLITO POLIMÉRICO A BASE DE GELATINA COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE SILÍCIO

MARINS, Natália H.¹, RAPHAEL, Ellen², CARREÑO, Neftali L. V.¹, PAWLICKA, Agnieszka², AVELLANEDA, César O.¹

¹CDTec, Universidade Federal de Pelotas, CEP 96010-00, Pelotas, RS, Brasil;

²IQSC, Universidade de São Paulo, C.P. 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brasil
nhmarins@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje há uma grande preocupação por parte de indústria e sociedade com as maneiras de obter, armazenar e distribuir a energia produzida. Procura-se atender as políticas ambientais de modo a minimizar a poluição, através da utilização de fontes renováveis e produtos biodegradáveis como matérias-primas. Esses produtos não agredem o meio ambiente e, geralmente, são de baixo custo [1]. Desse modo, cresce o interesse no desenvolvimento de novos materiais, sólidos ou géis, para serem utilizados como eletrólitos através dos quais inéditos sistemas de produção e estocagem de energia poderão inovar as aplicações industriais. As aplicações desses condutores iônicos sólidos abrangem diversas áreas como desenvolvimento espacial, novos tipos de memória, arquitetura de computadores, baterias, sensores, janelas eletrocromáticas e fotocromáticas [2]. O objetivo é encontrar composições que proporcionem a obtenção de membranas com boas propriedades óticas, mecânicas, bem como a adesão em superfícies de vidro e metal. Além das modificações por reações químicas, também têm sido feitas pesquisas sobre o preparo de blendas à base de polissacarídeos como, celulose e seus derivados, quitosana, amido ou gelatina [3].

Estudos já realizados [4] 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 o glicerol como meio plastificante, 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.

A gelatina comercial é um alimento natural proveniente de matéria-prima com alto teor de colágeno, o qual é uma proteína retirada de peles de suínos, bovinos, ossos de peixes e bovinos sendo, em sua forma natural uma escleroproteína, também nomeada como uma proteína fibrosa composta de uma cadeia de polipeptídeos com cerca de 1050 aminoácidos. Três destas cadeias arranjam-se de forma helicoidal gerando uma tripla hélice no local da junção dos aminoácidos prolina e hidroxiprolina, essa hélice 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. Os artigos científicos revelam que a adição de nanopartículas de TiO_2 e Al_2O_3 as amostras de eletrólitos poliméricos a base de PEO promove um aumento de condutividade iônica desses materiais, assim como, melhoria das propriedades mecânicas e da estabilidade interfacial ânodo-polímero. Dai e colaboradores demonstraram os resultados de estudos de 7Li NMR sugerindo que a adição de nanopartículas [5] de Al_2O_3 a eletrólito polimérico PEO-LiI diminui a formação da fase cristalina. Para o mesmo sistema, Wieczorek e colaboradores [6] constataram que a diminuição de tamanho das partículas de Al_2O_3 nos mesmos compósitos aumenta a condutividade iônica.

O presente trabalho propõe, baseando-se nesses artigos, preparar e caracterizar novos eletrólitos poliméricos compósitos a base de gelatina e nanopartículas de óxido de silício.

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 milli-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, adicionou-se as nanopartículas de SiO_2 (aerosil) e em seguida acrescentou-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 sólidos poliméricos.

As medidas de condutividade iônica foram obtidas através de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os filmes foram prensados entre dois eletrodos polidos de aço inoxidável de 15 mm de diâmetro que estavam contidos dentro de um cilindro de teflon®. O aquecimento da célula foi realizado com auxílio de um forno, modelo EDG 5P, o qual teve início na temperatura ambiente e atingiu 80 °C. O diagrama de impedância foi obtido através do equipamento Solartron, modelo SI 1260, em um intervalo de frequência de 0,1Hz a 10^7 Hz, com voltagens aplicadas em amplitude de 5 mV. As medidas foram realizadas sob vácuo, para evitar a influência da umidade e melhoria na fixação do filme nos eletrodos de aço.

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-se o espectrômetro da Agilent Instruments. As morfologias dos filmes preparados foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura digital, marca LEO e modelo 440. Os filmes foram colocados sobre uma fita adesiva de carbono a qual foi colocada sobre o porta-amostra de alumínio e recobertos com ouro, com espessura de recobrimento de 20 nm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 (a) apresenta as medidas de transmitância do filme do eletrólito a base de gelatina com 0,003 g de nanopartícula de SiO₂ (7 nm), observa-se que para $\lambda = 633$ nm obteve-se uma transmitância de 75 %. A Fig. 1 (b) mostra os gráficos de impedância complexa a diferentes temperaturas para o eletrólito a base de gelatina contendo 0,003 g de nanopartículas de SiO₂. A condutividade iônica aumenta de 2.19×10^{-6} S.cm⁻¹ para 7×10^{-5} S.cm⁻¹, com a variação de temperatura de 30°C até 80°C, respectivamente. Nos gráficos de impedância complexa, o desaparecimento do semicírculo em temperaturas mais elevadas pôde ser observado, indicando o desaparecimento de qualquer regime capacitivo e iniciação de um processo de difusão simples.

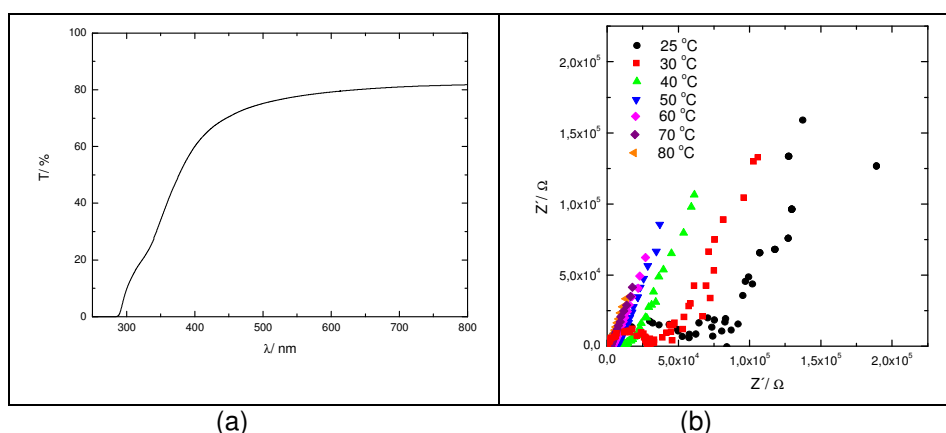


Figura 1 - Transmitância ótica para filmes com nanopartículas de SiO₂ (a) e medidas de impedância para eletrólito a base de gelatina com nanopartículas de SiO₂ à diferentes temperaturas (b).

As superfícies das amostras de gelatina plastificada com glicerol contendo ácido acético e formaldeído sem e com nanopartículas de SiO₂ (aerosil de 7 nm), foram visualizadas através de análises por microscopia eletrônica de varredura como mostra a Fig. 2. Ao observar as micrografias dos filmes nota-se que ambos apresentaram boa uniformidade, superfície homogênea sem presença de grânulos nem rachaduras. Desta forma, conclui-se que houve boa compatibilização do material com o plastificante, o ácido acético e as nanopartículas.

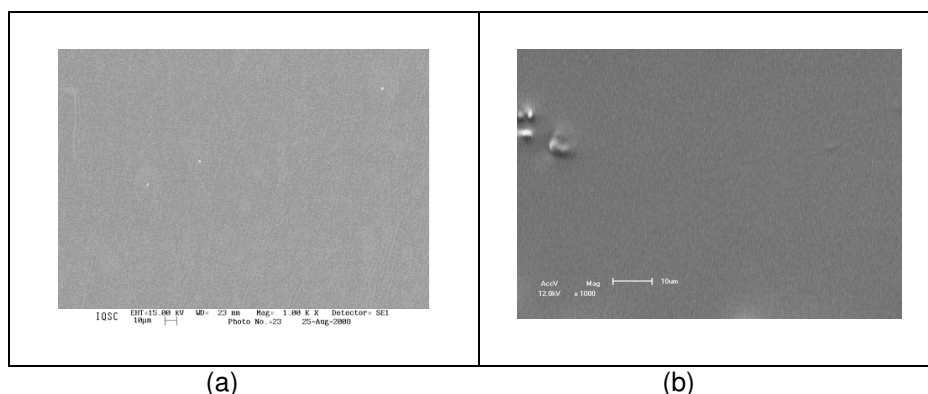


Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura do eletrólito a base de gelatina sem nanopartículas (a) e com nanopartículas de SiO₂ (b).

4 CONCLUSÃO

O eletrólito sólido a base de gelatina contendo nanopartículas de SiO₂ apresentou ótimas propriedades óticas e mecânicas como maleabilidade e aderência. Os valores de condutividade foram de $2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ e $7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ a 30 °C e 80 °C, respectivamente. As medidas de difração de Raios-X mostraram que os eletrólitos possuem uma estrutura predominantemente amorfa. Com base nessas propriedades, o eletrólito sólido polimérico a base de gelatina apresenta-se muito promissor para aplicações em dispositivos eletrocromicos.

AGRADECIMENTOS: FAPERGS, CAPES e CNPq.

5 REFERÊNCIAS

- [1] JANE, J.; LIM, S.; PAETAU, I.; SPENCE, K.; WANG, S. **Biodegradable plastics made from agricultural biopolymers**. Washington: ACS, 1994. cap. 6, p. 92-100. (ACS Symposium Series, 575).
- [2] DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Starch based solid polymeric electrolytes Molecular Crystals and Liquid Crystals **Science and Technology**. Section A, Molecular Crystals and Liquid Crystals, v. 374, p. 561 - 568, 2002.
- [3] D.F. Vieira, C.O. Avellaneda, A. Pawlicka, **Electrochimica Acta**. **53**, 1404 (2007).
- [4] DRAGUNSKI, D. C. **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido**. 2003. 163f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [5] DAI, Y., GREENBAUN, S., GOLODNITSKI, D., ARDEL, G., STRAUSS, E., PELED, E., ROSENBERG, Y., **Solid State Ionics**, v. 106, p. 25, 1998.
- [6] WIECZOREK, W., FLORIANZYK, Z., STEVENS, J.R., **Electrochimica Acta**, v.40, p. 2251, 1995.