

ELETRÓLITOS SÓLIDOS A BASE DE GELATINA: CONDUTIVIDADE IÔNICA E PROPRIEDADES MECÂNICAS

BARBOSA, Carlos¹, MARINS, Natália H.¹, RAPHAEL, Ellen², PAWLICKA, Agnieszka², AVELLANEDA, César¹

¹ CDTec, Universidade Federal de Pelotas, CEP 96010-00, Pelotas, RS, Brasil;
cfvb2004@yahoo.com.br; cesaravellaneda@gmail.com

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

1. INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje há uma grande preocupação, por parte da indústria e da sociedade, com as maneiras de se obter, armazenar e distribuir a energia produzida. Se procura atender às 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 desses eletrólitos, inéditos sistemas de produção e estocagem de energia poderão inovar as aplicações industriais. As aplicações desses condutores iônicos sólidos ocorrem em diversas áreas como desenvolvimento espacial, novos tipos de memória, arquitetura de computadores, baterias, sensores, janelas eletrocromáticas e fotocromáticas [2]. O objetivo da pesquisa é encontrar composições que proporcionem a obtenção de membranas com boas propriedades óticas, mecânicas, bem como de adesão à 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 à fácil preparação na forma de filme e à 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. 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, estando sempre relacionada aos sistemas clássicos de PEO (poli óxido de etileno) chamados de eletrólitos poliméricos compósitos, os quais são de grande interesse para os pesquisadores, dada a sua importância no desenvolvimento de baterias de estado sólido. Os artigos científicos revelam que a adição de nanopartículas de TiO_2 e Al_2O_3 às 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 [5] demonstraram os resultados de estudos de ^7Li NMR sugerindo que a adição de nanopartículas de Al_2O_3 a eletrólito polimérico PEO-LiI diminui a formação da fase cristalina. Para o mesmo sistema, Wieczorek e colaboradores [6] demonstraram que a diminuição de tamanho das partículas de Al_2O_3 nos mesmos compósitos aumenta a condutividade iônica.

As propriedades mecânicas compreendem as respostas dos materiais às influências mecânicas externas manifestadas pela capacidade de desenvolver 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 em 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 pelas 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 da temperatura, da capacidade de desenvolver deformações reversíveis pronunciadas, que são maiores em elastômeros, e também da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos, os quais se influenciam mutuamente de modo substancial. [6]

O presente trabalho propõe preparar e caracterizar novos eletrólitos poliméricos compósitos a base de gelatina e nanopartículas de óxido de silício.

2. 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. 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 secas 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, e desenvolveu-se da temperatura ambiente até 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 e com voltagens aplicadas em amplitude de 5 mV. As medidas foram realizadas sob vácuo, para evitar a influência da umidade e melhorar a fixação do filme nos eletrodos de aço.

O ensaio mecânico foi realizado pelo o método de tração, o qual obtém como resultado carga e alongamento do material para cada segundo de teste com velocidade de 1 mm por minuto. As dimensões do corpo de prova foram de 40x20 mm. Foram feitos 15 ensaios em quinze corpos de prova iguais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra os gráficos de impedância complexa a diferentes temperaturas para o eletrólito a base de gelatina contendo 0,003 g de nanopartículas de SiO_2 . A condutividade iônica aumenta de $2.19 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ para $7 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, 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.

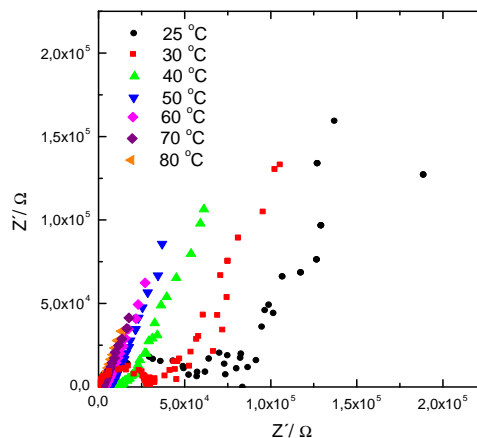


Figura 1 - Medidas de impedância para eletrólito a base de gelatina com nanopartículas de SiO_2 à diferentes temperaturas.

Com a análise de tração foi medido o comportamento dos filmes e constatou-se que os polímeros possuem muitas particularidades para cada conjunto de características químicas. Para filmes plásticos esperava-se 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, porém logo chegou ao ponto de ruptura. Portanto, a deformação plástica nem se pronunciou no gráfico ou, se sim, foi insignificante em relação a outras características evidenciadas. 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 ficou dentro dos padrões aceitáveis da norma ASTM D882.

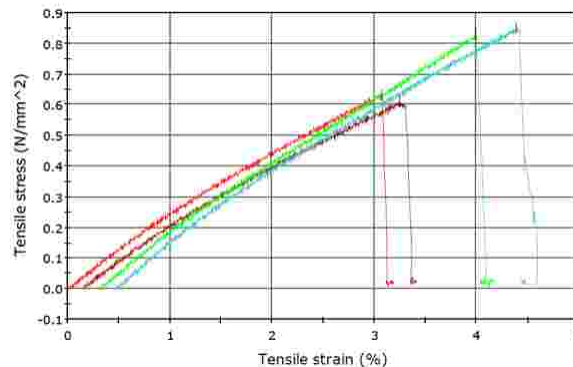


Figura 2 – Ensaio mecânico estático de tensão de tração por deformação de tração no filme para direção longitudinal.

4. CONCLUSÕES

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. Em relação às propriedades mecânicas pode-se dizer que não se observou um comportamento típico para um eletrólito polimérico. Com base nessas propriedades, o eletrólito sólido polimérico derivado da gelatina apresenta-se muito promissor para aplicações em dispositivos electrocrômicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [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.