

INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL EM UM ELETRÓLITO POLIMÉRICO A BASE DE AGAR

AUDEH, Dalal J. S.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
dalal_audeh@yahoo.com.br

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais destaca a importância de fontes renováveis, como matéria-prima, as tendências mundiais para o avanço científico é a utilização de resíduos industriais e agro-industriais nos processos de produção, reutilizar estes resíduos sem dúvida minimiza os problemas ambientais ligados ao seu acúmulo [1].

Nos últimos anos tem sido dada considerável atenção ao desenvolvimento de novos materiais poliméricos baseados em polissacarídeos e proteínas, não somente visando suas aplicações na indústria alimentícia e farmacêutica, mas também para a indústria eletrônica. Entre diversos estudos envolvendo essas macromoléculas naturais também são encontrados trabalhos no campo de eletrólitos poliméricos. Estão sendo estudadas as alterações das propriedades físicas e químicas dos polímeros naturais e melhoria das suas características funcionais seja por processos físicos, como a plastificação ou por meio de reações químicas, tais como eterificação, esterificação, enxertia e reações de reticulação [2]. O objetivo é encontrar composições que proporcionem a obtenção de membranas com boas propriedades óticas, mecânicas, bem como a adesão às 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, tais como, celulose e seus derivados, quitosana, amido, ou gelatina [3]. O agar é um hidrocolóide extraído de algas marinhas largamente utilizado na indústria alimentícia. Entre as suas principais propriedades destacam-se seu alto poder gelificante a baixas concentrações, baixa viscosidade em solução, alta transparência, gel termo-reversível e temperaturas de fusão/gelificação bem definidas.

O polímero deve possuir certas características, para poder ser útil como eletrólito, 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. De outro lado, a introdução de nanopartículas de óxidos inorgânicos a eletrólitos poliméricos já 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 por causa de sua importância para o desenvolvimento de baterias de estado sólido. Os artigos científicos revelam que a adição de nanopartículas de TiO₂ e Al₂O₃ as amostras de eletrólitos poliméricos a base de PEO promove aumento de condutividade iônica desses materiais assim como melhora as propriedades mecânicas e melhora estabilidade interfacial anodo-polímero. Dai e colaboradores demonstraram os resultados de estudos de ⁷Li NMR sugerindo que a adição de

nanopartículas de [4] Al_2O_3 a eletrólito polimérico PEO-LiI diminui a formação de fase cristalina. Para o mesmo sistema Wieczorek e colaboradores [5] demonstraram que a diminuição de tamanho das partículas de Al_2O_3 nos mesmos compósitos aumenta a condutividade iônica.

Baseando-se nestes artigos o presente trabalho propõe preparar e estudar a influência de nanopartículas de óxido de níquel nas propriedades de condutividade iônica de novos eletrólitos poliméricos a base de Agar .

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Os eletrólitos foram preparados com 0,5g de agar (Sigma-Aldrich) disperso em 20 mL de água Millipore Milli-Q. A dissolução foi feita sob agitação magnética constante e aquecimento (100°C). Posteriormente, adicionou-se 0,5g de glicerol, 0,5g de formaldeído e 1,5g de ácido acético. Finalmente foram adicionadas as nanopartículas de óxido de níquel em diferentes concentrações. A solução viscosa foi dispersa em uma placa de Petri formando o filme.

As nanopartículas de óxido de níquel foram preparadas com 100ml de etilenoglicol e 4g de nitrato de níquel hexa-hidratado, os dois reagentes foram colocados em uma balão de 200 ml e foi feito um refluxo durante três horas a uma temperatura de 180°C , logo foi retirado o material que foi submetido ao refluxo, levou-se a uma centrifuga para poder separar o material sólido e líquido , tendo apenas o material sólido, lavou-se com água Millipore Milli-Q e secou-se por 4 horas na estufa com uma temperatura em torno de 100°C , o produto obtido foi moído, e finalmente pode ser utilizado nos eletrólitos poliméricos a base de Agar [6].

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

A morfologia do filme preparado foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura digital, marca LEO, modelo 440. Os filmes foram colocados sobre uma fita adesiva de carbono, no porta-amostra de alumínio e recobertas com ouro, com espessura de recobrimento de 20 nm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de \log para amostra de agar com e sem adição de nanopartículas de NiO podem ser observados na Figura 1a, onde a condutividade iônica do complexo polímero-próton-nanopartícula aumenta em relação ao complexo polímero-próton, para a amostra onde foi adicionado NiO. Figura 1b mostra os gráficos de impedância complexa para o eletrólito a base de agar contendo 0,2672g de nanopartículas de NiO medida em diferentes temperaturas. A condutividade iônica aumenta de $2.19 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ para $1.47 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 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 pode ser observado. Isso indica o desaparecimento de qualquer regime capacitivo e iniciando um processo de difusão simples.

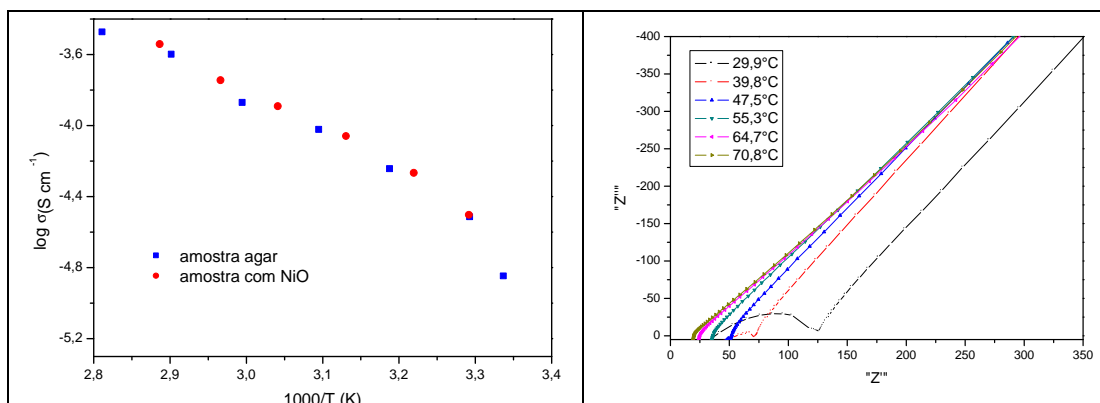


Figura 1. (a) Condutividade iônica para os filmes com e sem nanopartícula de óxido de níquel (b) medidas de impedância para eletrólito a base de agar com nanopartículas de óxido de níquel à diferentes temperaturas.

Ao observar as micrografias dos filmes nota-se que ambos os filmes apresentou uma boa uniformidade, com superfície homogênea e sem a presença rachaduras. Desta forma conclui-se que houve boa compatibilização do material com o plastificante e com ácido acético e as nanopartículas.

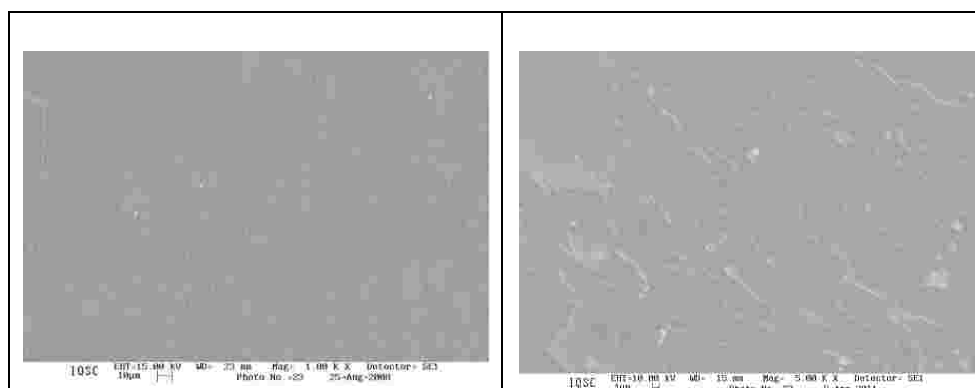


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura do eletrólito sólido a base de agar sem (a) e com nanopartículas de oxido de níquel (b).

4 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que entre as amostras de eletrólitos preparados, a amostra que contém nanopartículas de óxido de níquel apresentou as melhores propriedades mecânicas (maleabilidade e aderência), as medidas de MEV apresentam superfície homogênea e sem a presença de rachaduras e a medida de impedância apresenta condutividade de $2.19 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ e $1.47 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Com base nessas propriedades, o eletrólito sólido polimérico a base de Agar apresenta-se muito promissor para aplicação em dispositivos electrocrômicos.

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] RAPHAEL, E., Tese de Doutorado, IQSC-USP, 2010.
- [4] DAI, Y.; GREENBAUN, S.; GOLODNITSKI, D.; ARDEL, G.; STRAUSS, E.; PELED, E.; ROSENBERG, Y., **Solid State Ionics**, v. 106, p. 25, 1998.
- [5] WIECZOREK, W.; FLORIANZYK, Z.; STEVENS, J.R., **Electrochimica Acta**, v.40, p. 2251, 1995.
- [6] YONG, H.; HAISHENG, Q. ; TING, M.; JUN, G.; TIM W., **Materials Letters**, v.64, p.1095 , 2010.