

## **INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE NIQUEL EM UM ELETRÓLITO POLIMÉRICO A BASE DE AGAR**

AUDEH, Dalal J.S<sup>1\*</sup>, RAPHAEL Ellen<sup>2</sup>, CARREÑO, Neftali L.V<sup>1</sup>, PAWLICKA, Agnieszka<sup>2</sup>, AVELLANEDA, César O<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CDTec, Universidade Federal de Pelotas, CEP 96010-00, Pelotas, RS, Brasil;

<sup>2</sup> IQSC, Universidade de São Paulo, C.P. 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil, dalal\_audeh@yahoo.com.br

### **1 INTRODUÇÃO**

As tendências mundiais para o avanço científico no desenvolvimento de novos materiais destacam a importância da utilização de fontes renováveis, como matéria-prima, além dos resíduos industriais e agro-industriais nos processos de produção. A utilização de resíduos minimiza os problemas ambientais ligados ao seu acúmulo. A utilização de fontes renováveis é de grande interesse, principalmente aquelas obtidas de plantas de rápido crescimento (JANE,1994).

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 (DRAGUNSKI,2002). 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 (RAPHAEL,2002). 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.

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. 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 TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $^7\text{Li}$  NMR sugerindo que a adição de nanopartículas de (DAI,1998)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a eletrólito polimérico PEO-Lil diminui a formação de fase cristalina. Para o mesmo sistema Wieczorek e colaboradores demonstraram que a diminuição de tamanho das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos mesmos compósitos aumenta a condutividade iônica (WIECZOREK, 1995).

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 ( $100^\circ\text{C}$ ). 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  $180^\circ\text{C}$ , 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  $100^\circ\text{C}$ , o produto obtido foi moído, e finalmente pode ser utilizado nos eletrólitos poliméricos a base de Agar (YONG,2010).

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  $80^\circ\text{C}$  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  $10^7\text{Hz}$ , 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.

Nas análises térmicas utilizou-se calorímetro diferencial de varredura (DSC 60 Shimadzu). As amostras de Agar com massa de 2,5mg aproximadamente, foi aquecida de  $30^\circ\text{C}$  à  $300^\circ\text{C}$  com uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Para o NiO pesou-se cerca de 2,4mg, sendo aquecido de  $50^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$  com uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de  $\log \sigma$  para amostra de agar com e sem adição de nanopartículas de NiO podem ser observados na Figura 1, onde a condutividade iônica do complexo polímero-próton-nanopartícula aumenta em relação ao complexo polímero-próton, para a amostra onde foi adicionado NiO. 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  $30^\circ\text{C}$  até  $80^\circ\text{C}$ , respectivamente.

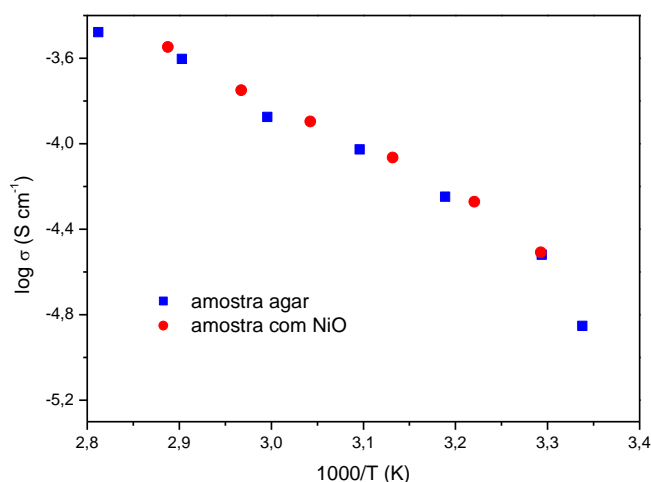


Figura 1. (a) Condutividade iônica para os filmes com e sem nanopartícula de óxido de níquel.

No estudo térmico para o agar, onde mostra a curva do DSC. Podemos observar que a perda de massa se dá na temperatura de fusão do Agar em 89°C (PRASAD, 2005). De acordo com o seguinte gráfico o pico do agar é de 86°C. No gráfico abaixo apresenta o estudo térmico para NiO mostra um pico de 300°C. De acordo com o gráfico a decomposição térmica do composto de Níquel ocorre entre 250 e 350, tendo uma maior perda de massa.

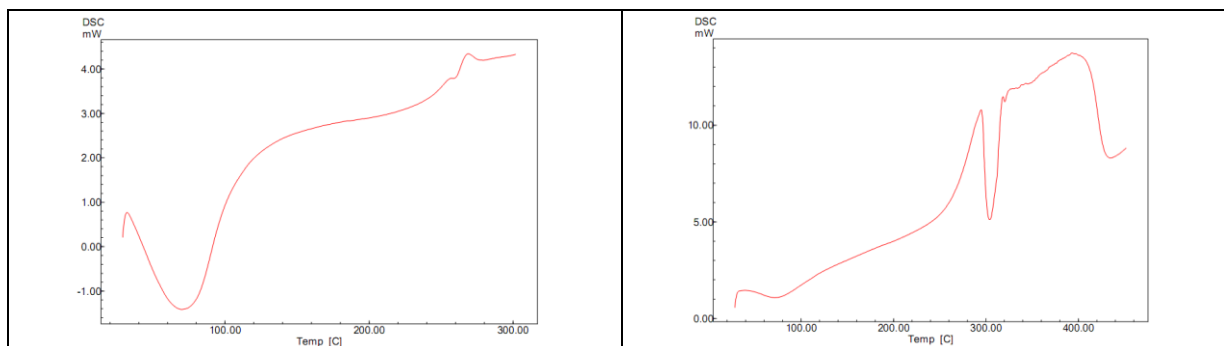


Figura 2. Medidas de DSC do Agar e do Agar com nanopartícula de NiO.

## 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 °C e 80 °C, e a análise térmica mostra a perda de massa em 89 °C para o agar e para a nanopartícula fica entre 250°C e 350°C respectivamente. Com base nessas propriedades, o eletrólito sólido polimérico a base de agar apresenta-se muito promissor para aplicação em dispositivos eletrocromicos.

**AGRADECIMENTOS:** CNPQ E FINEP

## 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.
- [7] Prasad, K.; Siddhanta, A. K.; Rakshit, A. K.; Bhattacharya, A.; Ghosh, P. K.; **International Journal of Biological Macromolecules** 35(2005) 135 – 144.