

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS DE POLIPIRROL E NANOPARTÍCULAS DE OURO

CAROLINA C. ALVES<sup>1</sup>; LARA F. LOGUERCIO<sup>2</sup>; JACQUELINE FERREIRA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – caalves7@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – lara\_loguercio@hotmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – jacqueline.research@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

O estudo sobre polímeros condutores vêm se intensificando desde seu marco na década de 70 a fim de aprimorá-los. Exemplos desta classe de polímeros incluem o polipirrol, politiofeno e polianilina, os quais ficaram conhecidos como Polímeros Intrinsecamente Condutores Eletrônicos (PICE). Tais polímeros condutores, ou conjugados, possuem ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia e sua síntese pode ser feita por meio de métodos químico, fotoquímico ou eletroquímico (FERREIRA, 2009).

Os PICE podem passar de isolantes a condutores ou vice-versa através do processo de oxidação-redução, também chamado de “dopagem” e/ou “desdopagem”. Os dopantes podem ser orgânicos ou inorgânicos e o processo de dopagem ocorre simultaneamente à síntese, pela inserção de moléculas à matriz polimérica. A utilização de corantes como dopantes está sendo bastante estudada incluindo várias áreas de pesquisa pela sua influência nas propriedades dos filmes (GIROTTO, 1998).

Entre os principais polímeros condutores eletrônicos destaca-se o polipirrol (Ppi), que possui boa estabilidade física e química e excelentes propriedades elétricas (RAPECKI, 2010). Sua condutividade é explicada pelo modelo teórico polaron/bipolaron (FERREIRA, 2009), possuindo amplas aplicações, tais como capacitores, dispositivos eletrocromáticos, baterias, biossensores, dispositivos eletrônicos, entre outros, devido à sua boa estabilidade térmica e química em condições ambientais normais, além da simplicidade do procedimento de síntese e alta condutividade eletrônica (HAKANSSON, 2006).

A fim de se obter um material com propriedades melhoradas, surgiu o interesse da comunidade científica no desenvolvimento de compósitos (material com propriedades únicas) que se baseia na combinação das propriedades de dois ou mais materiais (RAPECKI, 2010). Nanocompósitos formados por nanopartículas metálicas e matrizes poliméricas condutoras, juntamente com dopantes, é de grande interesse, para aumentar a condutividade e melhorar a estabilidade (MING LI, 2007). Dentre as diferentes nanopartículas que podem ser utilizadas para este fim, as nanopartículas de ouro se destacam, pois possuem boas propriedades ópticas, efeito de ressonância de plasmon de superfície (SPR) (CARVALHO, 2003) e maior inércia química frente a oxidações (PEREIRA, 2007). Em virtude disto, o objetivo deste trabalho consiste em obter nanocompósitos com boas propriedades eletrocromáticas, eficiente transporte de carga, estabilidade e condutividade para que posteriormente possa ser aplicado na construção de dispositivos eletrocromáticos. Para isto, serão combinadas as propriedades de nanopartículas de ouro com as do polímero condutor polipirrol dopado com o corante índigo carmim (IC). Este dopante foi utilizado neste trabalho, devido as suas propriedades redox na tecnologia eletrocromática, como eletrocromismo inerente, solubilidade em água e caráter dianiônico. O eletrocromismo é a propriedade de alguns materiais em mudar de cor em resposta a um potencial

externo aplicado (FERREIRA,2006), por exemplo, materiais como “janelas inteligentes e displays” (GIROTTI, 2000), (MORTIMER, 2006).

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Síntese dos filmes de polipirrol dopados com índigo carmim

As eletropolimerizações, foram realizadas sobre a superfície do eletrodo FTO - vidro com área de 1,0 cm<sup>2</sup> (temperatura ca. 25°C), através dos métodos de cronopotenciometria (CP), (corrente de 0,4 mA, durante 300 e 600 s, utilizando soluções aquosas contendo 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de Pirrol (Pi) com diferentes concentrações de IC: 0,002; 0,005 e 0,01 mol.L<sup>-1</sup>) e por voltametria cíclica (VC), (faixa de potencial entre -0,3 e 1,3 V por 3 ciclos, velocidade 30 mV.s<sup>-1</sup>). Os filmes foram produzidos em triplicata utilizando um Potenciostato/Galvanostato (AUTOLAB 302N). Todas as caracterizações espectroscópicas foram realizadas com um Espectrofotômetro UV-Vis Perkin Elmer (Shimadzu UV-2425).

### 2.2. Síntese dos nanocompósitos de polipirrol dopado com índigo carmim e nanopartículas de ouro (NPAu)

As eletropolimerizações foram realizadas seguindo o procedimento descrito anteriormente na seção 2.1. No entanto, como eletrólito foi utilizada uma solução aquosa de Pi (0,1M), IC (5 mM) e HAuClO<sub>4</sub> (1 mM). Para fins de comparação, também foram sintetizados filmes de Ppi dopado com perclorato (0,1M de LiClO<sub>4</sub>).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Determinação dos parâmetros e método de síntese de Pi dopado com IC

Para verificar a melhor concentração do corante IC a ser utilizado (Figura 1a e b) e o método de síntese (Figura 1c) de Ppi, foram obtidos espectros de absorção UV-Vis, na região de 350 a 800 nm.

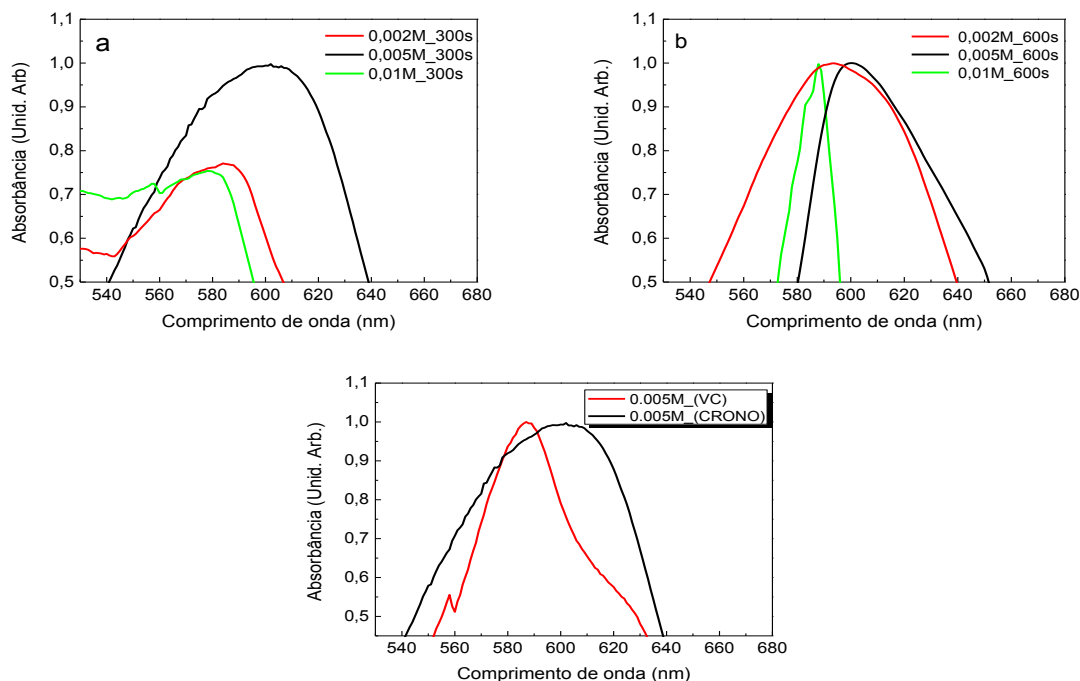


Figura 1: Espectros de absorção UV-Vis dos filmes sintetizados por CP com diferentes concentrações de IC e tempo de a) 300s b) 600s c) filmes de Ppi-IC sintetizados por CP e VC com 0,005M de IC.

Ao comparar os espectros dos filmes sintetizados com diferentes concentrações de IC e diferentes tempos (Figura 1a e b), observa-se que a banda

de absorção do Ppi aparece deslocada para maior comprimentos de onda para o filme sintetizado por 300s com  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$  de IC. O espectro do filme que apresentou maior comprimento de onda, foi o filme sintetizado pelo método de cronopotenciometria (Figura 1 c), sugerindo que a incorporação de moléculas do corante como dopante nessas condições, diminui a energia de gap do polímero, tornando-o mais condutor.

### 3.2. Caracterização eletroquímica dos filmes de Ppi dopado com IC

As análises eletroquímicas de Ppi-IC foram realizadas por voltametria cíclica (faixa de potencial entre -0,3 e 1,0 V, 3 ciclos, velocidade de varredura  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ ) utilizando como eletrólito uma solução aquosa de KCl (0,1 M). Nestas análises verificou-se que os filmes de Ppi-IC sintetizado por cronopotenciometria apresentaram maior densidade de carga do que os filmes sintetizados por VC de  $4,51 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$  e  $2,40 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$  respectivamente, podendo ser evidenciado por análises de coulometria (maior área entre as curvas da VC), sendo conseqüentemente o mais condutor.

### 3.3. Caracterização espectroeletroquímica *in situ*

Através de análises espectroeletroquímicas *in situ* realizadas a  $25^\circ\text{C}$  (Figura 2a e b), observou-se que os filmes com NpAu sintetizados por VC apresentaram contraste óptico (a 700 nm) ca. 4 % maior em comparação ao filme sintetizado por CP, sugerindo uma maior condutividade. Esta diferença pode estar associada com a distribuição e tamanho das nanopartículas incorporadas na matriz polimérica durante a síntese.

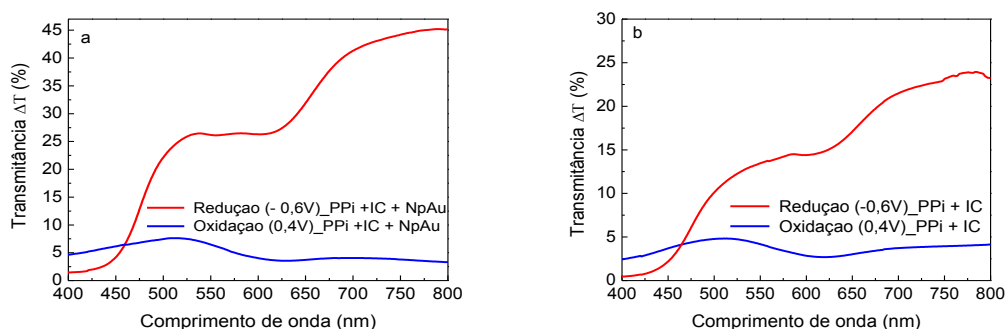


Figura 2: Espectro de transmitância UV-Vis de oxidação e redução do filme de a) Ppi-IC-NpAu por VC e b) Ppi-IC por VC. Os potenciais foram aplicados durante 70s.

Para fins de comparação, obteve-se o contraste óptico dos filmes de Ppi-IC obtido através do mesmo método de síntese (Figura 2b). De acordo com os resultados, verificou-se que o nanocompósito apresentou contraste óptico (a 700 nm) ca. 19 % maior em comparação ao filme de Ppi-IC. Este aumento do contraste óptico pode ser decorrente de uma menor energia de gap, que pode ser conseqüência do aumento da condutividade por *hopping* na presença das NpAu. Para fortalecer esta hipótese, realizou-se a caracterização óptica destes filmes por espectroscopia UV-Vis.

### 3.4. Caracterização óptica dos nanocompósitos de Ppi-IC-NpAu

Na caracterização por espectroscopia UV-Vis, é possível observar um deslocamento do máximo de absorção para maiores comprimentos de onda tanto no espectro do Ppi-IC quanto do nanocompósito Ppi-IC-NpAu, o que sugere que a incorporação do corante como dopante e das nanopartículas diminuem a energia de *gap* do polímero, tornando-o mais condutor. Os espectros do corante IC e das

NpAu em solução aquosa apresentam uma banda de absorção em 609 nm e 520 nm, respectivamente.

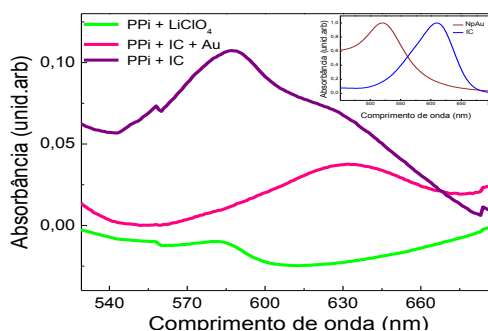


Figura 3: Espectros de absorção UV-Vis do Ppi-ClO<sub>4</sub>; Ppi-IC, e Ppi-IC-NpAu. Em detalhe: IC (solução aquosa 0,1 mM) e NPAu (em solução).

#### 4. CONCLUSÃO

Através de análises espectroscópicas foi possível determinar os melhores parâmetros de síntese do polímero. Adicionalmente verificou-se que o nanocompósito obtido apresentou propriedades ópticas e condutoras superiores à do polímero de origem. A melhora significativa do contraste óptico após incorporação das NpAu na matriz polimérica do Ppi permite que o nanocompósito obtido seja futuramente aplicado na montagem de dispositivos eletrocromicos.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FERREIRA, J. Sensor de pH baseado em filmes de polímero conjugado e Sensor biológico baseado em filmes de ouro nanoestruturado. 2009. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Maringá.
- GIROTTO, E.M.; De PAOLI, M.A. Polypyrrole Color Modulation and Electrochromic Contrast Enhancement by Doping with a Dye, **Advanced Materials**, v.10, p.10, 1998.
- RAPECKI, T.; DONTEN, M.; STOJEK, Z. Electrodeposition of polypyrrole–Au nanoparticles composite from one solution containing gold salt and monomer. **Electrochemistry Communications**, v.12, p.624–627, 2010.
- HAKANSSON, E.; LIN, T.; WANG, H.; KAYNAK, A. The effects of dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole, **Synthetic Metals**, v.156, p.1194-1202, 2006.
- characterization of polypyrrole/Au nanocomposite, **Electrochimica Acta**, v.52, p.2845–2849, 2007.
- CARVALHO, R.M.; RATH, S.; KUBOTA, L.T. SPR – Uma nova ferramenta para biossensores, **Química Nova**, v.26, p.97-104, 2003.
- PEREIRA, F.C.; ZANONI, M.V.B.; MORETTO, L.M.; UGO, P. Características ópticas e morfológicas de nanoestruturas de ouro, **Química Nova**, v.30, p.1550-1554, 2007.
- FERREIRA, J.; SANTOS, M.J.L.; MATOS, R.; FERREIRA, O.P.; RUBIRA, A.F.; GIROTTO, E.M. Structural and electrochromic study of polypyrrole synthesized with azo and anthraquinone dyes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.591, p.27–32, 2006.
- GIROTTO, E.M. Propriedades eletrocromicas e fotoeletroquímicas do polipirrol dopado com dodecilsulfato e índigo carmim. 2000. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Unicamp.