

## Efeito da Temperatura na Síntese de Nanocompósitos de Nanopartículas de Ouro e Polipirrol dopado com Indigo Carmim

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

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – lara\_loguercio@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – caalves7@hotmail.com

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

### 1. INTRODUÇÃO

O grande interesse em estudar polímeros condutores de elétrons, conhecidos como “Polímeros Intrinsecamente Condutores eletrônicos” (PICE) é naturalmente devido as suas potenciais aplicações, como para fabricação de dispositivos eletrocromicos, coberturas antiestáticas, eletrocatalisadores, dispositivos eletrônicos, proteção contra radiação eletromagnética, sensores, dentre outros (ZOPPI,1993). Um polímero intrinsecamente condutor de elétrons possui em sua cadeia polimérica ligações duplas conjugadas, e passam a ser condutores através de processos reversíveis de oxidação ou redução do sistema  $\pi$  conjugado. As reações de oxidação (ou redução) na cadeia polimérica tem como consequência a formação de cargas positivas (ou negativas) deslocalizadas, as quais são neutralizadas pela incorporação de ânions (ou cátions) chamados de dopante, podendo a condutividade desses materiais ser aumentada através do contra-íon utilizado como dopante e o método de preparação. Esta dopagem pode ser feita durante sua polimerização, podendo esta ser química ou eletroquímica (LIN,2001). A polimerização eletroquímica é um dos melhores métodos para a preparação de eletrodos quimicamente modificados, uma vez que possibilita a formação de filmes homogêneos sobre eletrodos.

Entre os polímeros mais utilizados, destaca - se o polipirrol (Ppi) por apresentar elevado potencial para aplicações em dispositivos eletrocromicos, eletrônicos, baterias, devido a suas excelentes propriedades, como: alta condutividade, que depende da natureza do dopante, boa estabilidade química, facilidade de síntese e o possível controle de suas propriedades eletroquímicas através das condições experimentais de síntese, pois suas propriedades dependem fortemente das condições de síntese, tais como: concentração do dopante, temperatura, meio eletrolítico, entre outras. Além disso, permite a obtenção de nanocompósitos com nanopartículas metálicas através da mobilidade de cargas eletrônicas na matriz polimérica durante os processos eletroquímicos, onde busca - se combinar as propriedades que os componentes possuem individualmente para obter um material com propriedades melhoradas, como eficiência de transporte de carga, estabilidade, aumento da condutividade e eletroatividade (AN, 2012). Entre as diferentes nanopartículas, as nanopartículas de ouro (NPAu) são amplamente utilizadas por apresentar excelentes propriedades ópticas, elétricas, fotocatalíticas dependendo de seu tamanho e forma, além de apresentar um alto poder antioxidante e efeito de ressonância de plasmom de superfície (SPR) (HUANG, 2005). Adicionalmente diversos trabalhos reportam que a incorporação de NPAu a polímeros condutores proporciona um aumento na condutividade desses polímeros ( CHEN, 2007).

Em virtude disto, neste trabalho objetivando a melhora das propriedades eletroquímicas e eletrocromicas, de Ppi dopado com Indigo-5-5'-acido dissulfônico (Indigo Carmim - IC), sintetizamos nanocompósitos deste polímero com NpAu

pelo método de voltametria cíclica, em diferentes temperaturas, visto que pode - se obter materiais com propriedades melhoradas. Os filmes foram caracterizados através de suas propriedades ópticas, eletroquímicas e espectroeletroquímica.

## 2. METODOLOGIA

Neste trabalho, os filmes foram sintetizados eletroquimicamente, utilizando uma cela eletroquímica, composta de três eletrodos: eletrodo trabalho, FTO – vidro; contra - eletrodo, placa de platina e eletrodo de referência, Ag| AgCl| Cl<sup>-</sup> (sat).

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

As eletropolimerizações foram realizadas sobre a superfície do eletrodo FTO - vidro com área delimitada de 1,0 cm<sup>2</sup> à temperatura ambiente (ca. 25 °C) e a 10°C utilizando um banho termostático, através do método de voltametria cíclica (VC), (faixa de potencial entre -0,3 e 1,3 V por 3 ciclos, velocidade 30 mV.s<sup>-1</sup>), utilizando uma solução aquosa de Pi (0,1mol/L) e IC (0,005mol/L). Para fins de comparação foram sintetizados filmes de Ppi dopado com perclorato de lítio (LiClO<sub>4</sub>) à temperatura ambiente (ca. 25 °C), utilizando uma solução aquosa de Pi (0,1mol/L) e LiClO<sub>4</sub> (0,1mol/L).

### 2.2. Síntese dos filmes de nanocompósitos de polipirrol dopado com índigo carmim e nanopartículas de ouro

Os filmes foram eletropolimerizados, utilizando os mesmos parâmetros de síntese descrito anteriormente na seção 2.1. Porém, foi utilizada uma solução aquosa de Pi (0,1mol/L), IC (0,005mol/L) e HAuClO<sub>4</sub> (0,001mol/L).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Caracterização óptica dos filmes de (Ppi/LiClO<sub>4</sub>), (Ppi/IC) e nanocompósito de (Ppi/IC/NpAu)

As medidas de absorção UV-VIS apresentadas na (Figura 1a e b) auxiliam na interpretação do efeito da natureza do dopante, assim como da temperatura de síntese. Analisando a Figura 1a, verifica-se que a banda de absorção em 584 nm, característica do Ppi no seu estado oxidado (condutor) se desloca para um comprimento de onda maior nos filmes sintetizados com o dopante IC e na temperatura de 10 °C. Sugerindo que nesta condição ocorre diminuição da energia de *gap* do polímero, tornando-o mais condutor. Esta melhora da condutividade pode ser decorrente de um melhor ordenamento da cadeia polimérica (GIROTTI, 1998). Ao introduzir as nanopartículas têm se um deslocamento ca. de 7% ainda maior. Neste caso, verifica-se uma inversão no comportamento com relação à temperatura, pois o maior comprimento de onda, para a banda polaron, foi observado para o nanocompósito sintetizado a 25 °C. Sugerimos que este comportamento é resultado de um efeito cinético, ocorrendo incorporação de uma menor quantidade de nanopartículas na matriz polimérica os filmes são sintetizados a 10°C.

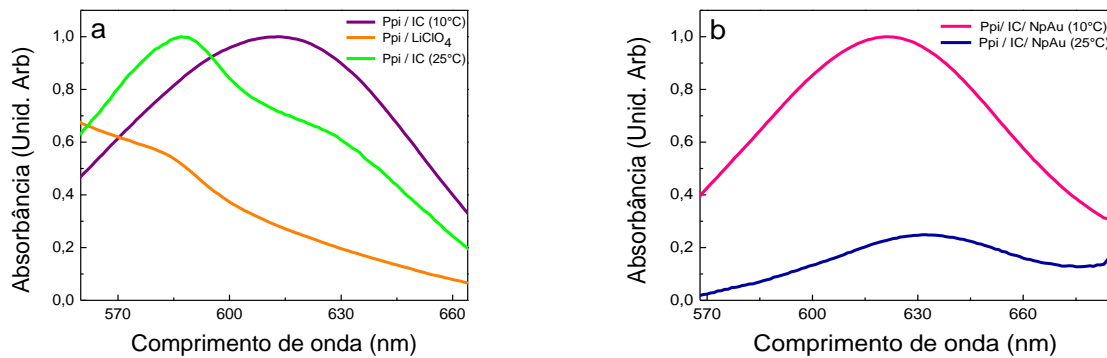


Figura 1: Espectros de absorvância UV-VIS dos filmes sintetizados à 25°C e 10°C. a) Ppi/IC e Ppi/LiClO<sub>4</sub> b) Ppi/IC/NpAu.

### 3.2. Caracterização eletroquímica dos filmes de (Ppi/IC) e nanocompósito de (Ppi/IC/NpAu)

Através das análises por VC (Figura 2 a e b), observou - se que os filmes de nanocompósitos apresentaram densidade de carga sempre superior a dos filmes de Ppi dopado com IC, indicando que a presença de NpAu contribui para o aumento a condutividade do polímero. Este resultado é obtido por análises de coulometria (maior área entre as curvas da VC) e corrobora as observações feitas para os espectros de absorção Uv-Vis (Figura 1).

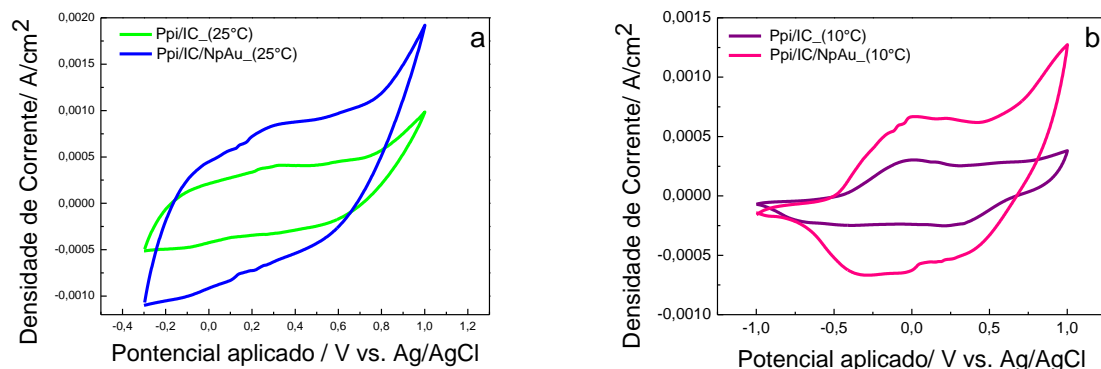


Figura 2: Voltamogramas dos filmes de Ppi em 0,1mol/L de KCl por 3 ciclos a 50 mVs<sup>-1</sup>, sintetizados a a) 25°C em um intervalo de potencial de -0,3 a +1,3V ; b) 10 °C em um intervalo de potencial de -1,0 a +1,0V.

### 3.3. Caracterização eletroquímica *in situ* dos filmes de nanocompósito de (Ppi/IC/NpAu)

Através das análises de espectroeletroquímica *in situ* realizadas a 25°C, obteve- se o contraste óptico dos filmes de (Ppi/IC/NpAu) (Figura 3 a e b), onde observou - se que o filme sintetizado a 10°C apresentou contraste óptico (a 700 nm) 7% maior em comparação ao filme sintetizado a 25 °C, sugerindo que esta propriedade pode não estar associada apenas à condutividade do polímero, mas também da morfologia do material, onde se incluindo a distribuição e tamanho das nanopartículas incorporadas na matriz polimérica durante.

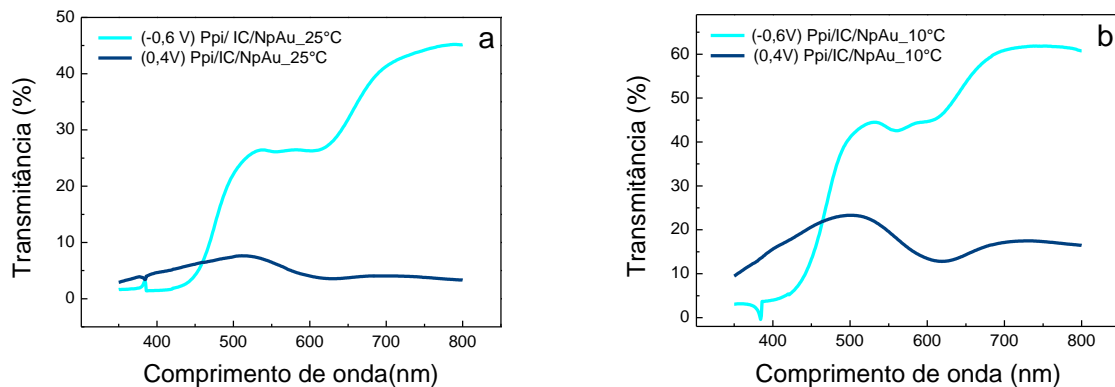


Figura 3: Espectro UV-VIS de oxidação e redução de Ppi/IC/NpAu, sintetizados à a) 25°C e b) 10°C. Os potenciais foram aplicados durante 70s.

#### 4. CONCLUSÕES

Através das análises espectroscópicas, eletroquímicas e espectroeletroquímica *in situ*, pode - se concluir que quando os filmes de Ppi são sintetizados à temperaturas menores apresentam melhores propriedades condutoras, no entanto, na presença de NpAu ocorre um comportamento oposto. Adicionalmente, os nanocompósitos obtidos apresentaram melhoras nas propriedades ópticas, condutoras e eletrocromicas, comparado com o polímero de origem, independente da temperatura de síntese, demonstrando - se promissor para aplicação como dispositivos eletrocromicos.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AN,T.; CHOI,W.;LIE,E.;CHO,J.S.;LIM,G.Fabrication of Conducting Polymer Micro/Nanostructures Coated with Au Nanoparticles for Electrochemical Sensors. **American Scientific Publishers**, Korea. v.12, p. 4975 – 4978, 2012

CHEN,W.; LI, CH.M.; CHEN,P.;SUN,C.Q. Electrosynthesis and Characterization of polypyrrole/ Au nanocomposite. **Electrochimica Acta**, Singapore, v.52, p. 2845 – 2849, 2007

GIROTTI,M.E.;DE PAOLI,A.M. Polypyrrole Color Modulation and Electrochromic Contrast Enhancement Doping with a Dye. **Advanced materials**, Campinas, v.10,p.790-793, 1998

HUANG,K.;ZHANG,Y.;HAN,D.;SHEN,Y.;WANG,Z.;YUAN,J.;ZHANG,Q.;NIU,L. One-step synthesis of 3D dendritic gold/ polypyrrole nanocomposites via a self-assembly method. **Nanotechnology,China**,v. 17 p. 283 – 288, 2006

ZOPPI,R.A.; DE PAOLI,M. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: prespectivas atuais. **Química Nova**, Campinas,v.16, p.561-569,1993

WANG,X.L.;LI,G.X.;YANG,L.Y. Preparation, properties and applications of polypyrroles. **Reactive e Functional Polymers**, China.v.47,p.125-139, 2001