

## Síntese e caracterização de nanocompósitos de nano-ouro e polianilina sobre sílica.

## Synthesis and characterization of nano-gold and polyaniline nanocomposites on silica.

### RESUMO

Brayan Vanderlei Anacleto da Silva  
[brayans.1997@alunos.utfpr.edu.br](mailto:brayans.1997@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Marcela Mohallem Oliveira  
[marcelam@utfpr.edu.br](mailto:marcelam@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

A síntese do polímero condutor polianilina (PANI) pode resultar em três formas distintas: leucoesmeraldina, pernigranilina e sal esmeraldina (SE), no entanto apenas a sua última forma é capaz de resultar em um polímero com altos valores de condutividade, e aliando essa característica com a dopagem de nanopartículas metálicas, pode-se observar um considerável aumento dessa característica condutora. Esse trabalho teve como foco a síntese de nanocompósitos de SE dopados com nanopartículas de ouro (Au-NPs) em substrato de sílica, como objetivo final na aplicação em sensores eletroópticos. Para isso as lâminas de sílica foram mergulhadas em solução piranha e posteriormente funcionalizadas em solução de APTES, em seguidas foram colocadas em solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4$  e depois colocadas numa solução redutora de  $\text{HNO}_3$ -ANILINA, onde ocorre a fase final da reação resultando num filme de PANI-AuNPs ancorado em sílica, de coloração esverdeada. Medidas de DRX demonstram um pico alargado em  $38,3^\circ$  em  $2\theta$ , assim confirmando a obtenção de Au na fase cúbica de face centrada, e a coloração esverdeada do filme indica que a síntese da PANI na forma SE foi bem sucedida, podendo ser confirmada por meio de medidas no UV-Vis e também de espectroscopia Raman.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanocompósitos. Polianilina. Nanopartículas de Ouro.

### ABSTRACT

The polyaniline (PANI) synthesis may result in three different forms: leucoemeraldine, pernigraniline and emeraldine salt (ES), however only ES last form is able to result in a polymer with high conductivity, and allying this characteristic with the doping of metallic nanoparticles there is a considerable increase in these conductive characteristics. This work focused on ES nanocomposites synthesis doped with gold nanoparticles (Au-NPs) on silica substrate, and the final will be the application in electro-optical sensors. For that, silica slides were dipped in piranha solution and later functionalized in APTES solution, then they were placed in aqueous  $\text{HAuCl}_4$  solution and then in a  $\text{HNO}_3$ -ANILINE reducing solution where the final reaction phase will occur resulting in a PANI-AuNPs film anchored on silica greenish colored. XRD measurements demonstrate an extended peak at  $38.3^\circ$  in  $2\theta$ , thus confirming the Au obtained in the centered face cubic phase, and the greenish color of the film indicates that the PANI synthesis in the ES form was successful, and can be confirmed by measurements in UV-Vis and Raman spectroscopy.

**KEYWORDS:** Nanocomposites. Polyaniline. Gold Nanoparticles.

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

Devido à alta demanda energética dos dias atuais, tem-se buscado encontrar formas de energias limpas e renováveis para minimizar os impactos ao meio ambiente causados por fontes energéticas agressivas, como por exemplo energia gerada pela queima de carvão (CIPLAK et. al., 2019). Tendo isso em vista uma boa alternativa a esses meios é a energia gerada por meio de supercapacitores, pois esses apresentam um custo-benefício melhor, devido a gerarem uma maior quantidade maior de energia sem que isso cause um maior desgaste do meio ambiente. (DE BARROS et. al., 2016)

Esses supercapacitores são utilizados juntamente com polímeros para poderem juntos, terem uma melhoria nas suas características principais, tal como a maleabilidade dos polímeros e a super condução dos capacitores. (DE BARROS et. al., 2016)

A síntese de polímeros condutores é uma síntese muito promissora na área de geração de energia devido à baixa geração de resíduos e a alta performance do produto.

Por ter a capacidade de se comportar como um pseudo-capacitor, a polianilina é amplamente utilizada como polímero condutor em aplicações eletroquímicas, como por exemplo sensores eletroópticos, no entanto apenas a síntese da polianilina em si não garante a obtenção dessas propriedades uma vez que apenas uma de suas formas resultantes é capaz de se comportar como um condutor elétrico, sendo as outras duas formas isolantes. (OLIVEIRA, M. M., 2005)

Para aprimorar essa característica tem se buscado sintetizar concomitantemente no meio reacional do polímero nanopartículas metálicas, pois, estudos demonstram que, quando acopladas juntas obtêm-se um aumento significativo nas propriedades elétricas do polímero. (CIPLAK et. al., 2019)

Com base nesses estudos, esse trabalho teve como foco a síntese química em uma etapa da forma condutora da polianilina (sal esmeraldina) contendo nanopartículas de ouro dispersas por todo o polímero, sobre um substrato de sílica para a obtenção de um filme fino e futura aplicação em sensores optoeletrônicos.

## MATERIAIS E MÉTODOS:

Todas as vidrarias, porcelanas, espátulas e lâminas foram submetidas previamente a lavagem, da seguinte forma:

Banho em detergente por 1 hora; Enxágue com água destilada; Banho em ácido nítrico 10% por 3 horas; Enxágue com água destilada e secagem a temperatura ambiente, as lâminas no entanto após a lavagem em banho ácido foram guardadas em um banho de ácido nítrico 0,2%.

A anilina utilizada foi previamente destilada utilizando um microdestilador até que a sua coloração saísse de amarelo escuro para transparente, e então fora armazenada num frasco de âmbar vedado e guardado sob refrigeração.

A síntese seguiu da seguinte forma: Foram selecionadas 3 lâminas para realizar o experimento (posteriormente classificadas como Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3), as lâminas previamente limpas foram retiradas do banho ácido ( $\text{HNO}_3$ ) e colocadas para secar a temperatura ambiente, após isso foram colocadas em uma solução piranha (50 ml) que consiste em 2 partes de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para 1 parte de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e deixadas para oxidação da superfície por 30 minutos, e posteriormente as lâminas foram colocadas para secagem em um forno tipo mufla a  $250^\circ\text{C}$  pelo período de 24 horas.

Após serem retiradas da mufla as lâminas foram colocadas na solução (50 ml) de 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) em tolueno ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) sob uma chapa de aquecimento ( $60^\circ\text{C}$ ) onde o substrato foi funcionalizado, pelo período de uma hora.

Após serem retiradas da solução de APTES, as lâminas foram lavadas em uma solução de tolueno puro para a retirada de qualquer excesso de APTES que possa ter ficado na superfície das lâminas e, posteriormente colocadas em uma solução (50ml) de ácido tetracloreáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) pelo período de 3 horas onde ocorreu a fixação do cátion ouro no APTES.

Na etapa seguinte as lâminas foram colocadas numa solução redutora contendo ácido nítrico e anilina (50ml) ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) sob uma chapa agitadora com agitação constante pelo período de 3 horas, sendo essa a etapa final da síntese onde o filme de PANI-AuNps foi formado.

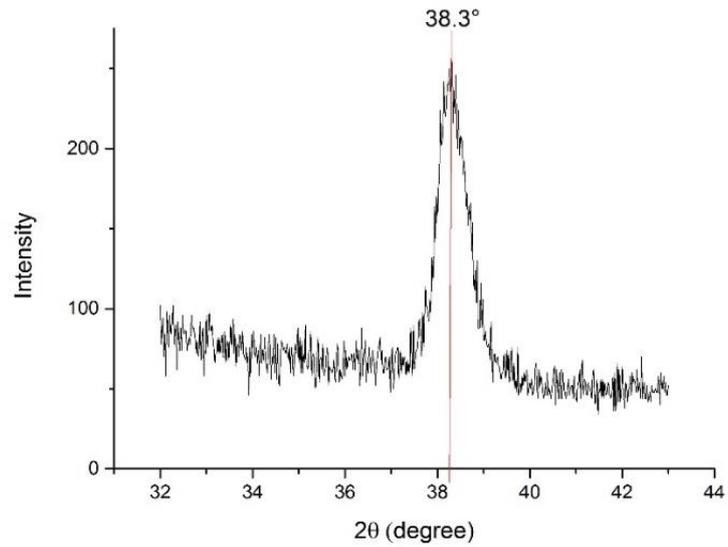
Passadas as 3 horas as lâminas foram retiradas da solução redutora, lavadas com água e colocadas em um dessecador até que as análises fossem realizadas.

Após a finalização da síntese, as lâminas foram levadas para serem analisadas em um difratômetro de raio X (DRX) para se obter informações sobre os picos formados pelas AuNps e confirmar se houve tal formação, sendo um indício do sucesso da rota proposta. Os difratogramas de raios x foram realizados diretamente nas lamínulas com os filmes das amostras com auxílio de um acessório para medidas em ângulo rasante (THA 1101) com  $\theta = 0,1^\circ$ . em um intervalo de  $2\theta$  de  $32^\circ$  a  $42^\circ$ , feitos num equipamento Shimadzu XRD-6000, do DQ - UFPR, com radiação incidente  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ), operando com voltagem de 40kV, corrente de 40mA e acumulação para leitura a cada 10,0 segundos.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

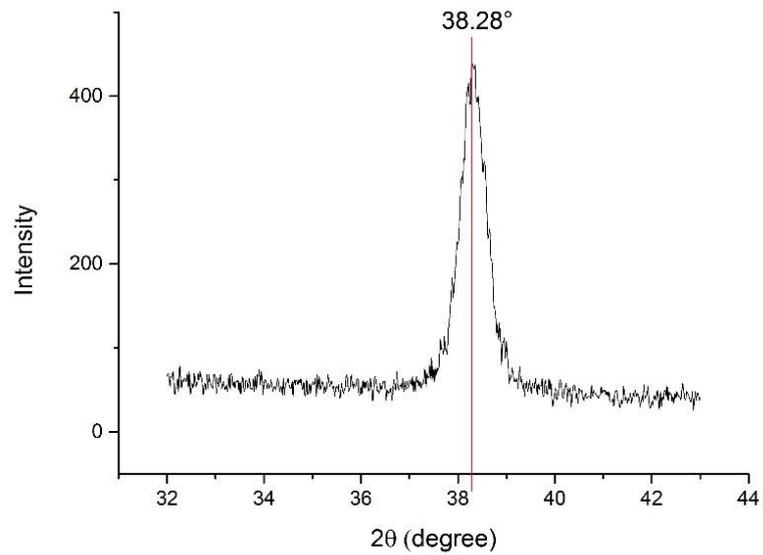
A análise no difratômetro de raios x resultou nops difratogramas presentes nas figuras 1, 2 e 3. Vale mencionar que não foram obtidos filmes contendo apenas a polianilina pois, com a rota proposta (polimerização oxidativa) é necessária a presença de um agente oxidante ancorado na superfície da lâmina, o que vai desencadear a polimerização da anilina, presente no meio reacional, apenas na superfície do substrato. Assim, o ancoramento de qualquer outra espécie desempenhando o papel do agente oxidante desencadearia a formação de um filme polimérico diferente daquele formado pela ação do cátion Au ancorado nas amostras aqui propostas.

Figura 1 – Resultado DRX da amostra 1



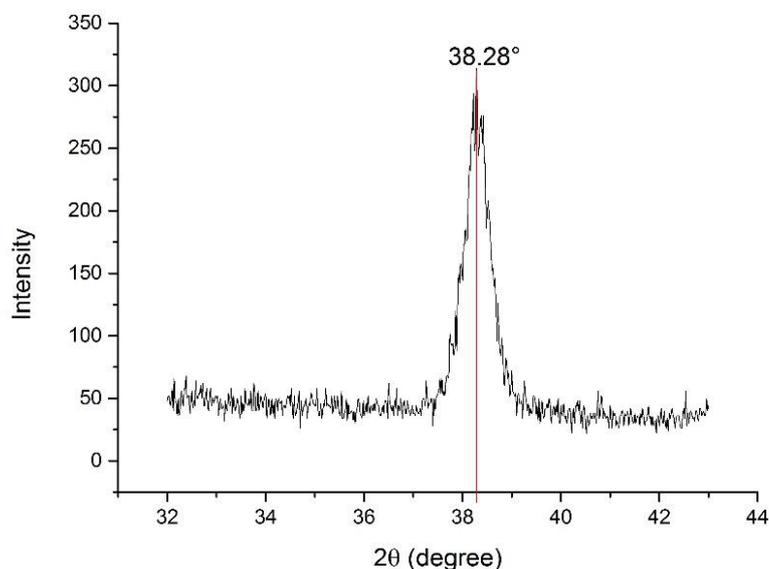
Fonte: Brayan Silva (2020).

Figura 2 – Resultado DRX da amostra 2



Fonte: Brayan Silva (2020).

Figura 3 – Resultado DRX da amostra 3



Fonte: Brayan Silva (2020).

Os Resultados obtidos indicam o aparecimento de um pico largo em 38,3° em 2θ, que pode ser atribuído ao ouro na fase cúbica de face centrada, assim confirmando que a síntese de AuNPs foi realizada com sucesso, uma vez que o aparecimento desse pico indica a formação de nanopartículas de ouro via redução dos cátions ancorados (KRISHNAMURTHY et. al., 2014); A coloração esverdeada observada nos filmes ao fim da síntese também indica que a formação da polianilina na forma sal esmeraldina também foi bem sucedida, no entanto para sua real comprovação são necessárias realizações de medidas de espectroscopia UV-Vis e Raman, que ainda não foram realizadas em função do isolamento social imposto pela pandemia da Covid19, e serão devidamente medidas assim que voltarmos para as atividades presenciais no laboratório de pesquisa.

### AGRADECIMENTOS

Agradecimentos especiais aos que ajudaram com que esse trabalho pudesse ser realizado: CNPq, CAPES, Fundação Araucária, INCT Nanocarbono, QM-UFPR, CME-UFPR e LAMAQ-UTFPR.

### REFERÊNCIAS

CIPLAK, Z.; YILDIZ, N. Polyaniline-Au nanocomposite as electrode material for supercapacitor applications, *Synthetic Metals*, Volume 256, 2019, 116150, ISSN 0379-6779. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379677919302644?via%3Dihub>. Acesso em: 23 ago. 2020.

DE BARROS, A.; CONSTANTINO, C.J.L.; BORTOLETO, J.R.R.; DA CRUZ, N.C.; FERREIRA, M. Incorporation of gold nanoparticles into Langmuir-Blodgett films of polyaniline and montmorillonite for enhanced detection of metallic ions, *Sensors*

and Actuators B: Chemical, Volume 236, 2016, Pages 408-417. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400516308747>.  
Acesso em: 06 out. 2020

KRISHNAMURTHY, S.; ESTERLE, A.; SHARMA, N.C. et al. Yucca-derived synthesis of gold nanomaterial and their catalytic potential. **Nanoscale Research Letters** 9, 627 (2014). Disponível em:  
<https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-9-627#citeas>. Acesso em: 06 out. 2020

OLIVEIRA, M. M., **Nanopartículas de Prata e seus Nanocompósitos com Polianilina: Síntese, Caracterização e Propriedades**. 2005. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em:  
<http://hdl.handle.net/1884/3098>. Acesso em: 06 out. 2020