

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE
ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
FORMADOS DE POLIPIRROL DOPADO COM ÍNDIGO CARMIM E
NANOPARTÍCULAS DE OURO**

Lara Fernandes Loguercio

PELOTAS, RS

2014

Lara Fernandes Loguercio

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
FORMADOS DE POLIPIRROL DOPADO COM ÍNDIGO CARMIM E
NANOPARTÍCULAS DE OURO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.
(Área: Físico-Química).

Orientadora: Prof. Dra. Jacqueline Ferreira Leite Santos

PELOTAS, RS

2014

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

L831s Loguercio, Lara Fernandes

Síntese e caracterização de nanocompósitos formados de polipirrol dopado com índigo carmim e nanopartículas de ouro / Lara Fernandes Loguercio ; Jacqueline Ferreira Leite Santos, orientadora. — Pelotas, 2014.

101 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2014.

1. Polipirrol. 2. Nanocompósito. 3. Energia de gap. 4. Eletrocromismo. I. Santos, Jacqueline Ferreira Leite, orient. II. Título.

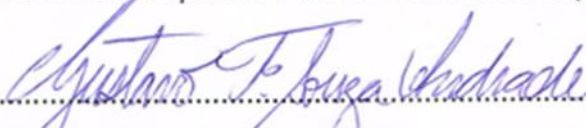
CDD : 541.37

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada "Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Formados de Polipirrol Dopado com Índigo Carmim e Nanopartículas de Ouro", de autoria de Lara Fernandes Loguercio.

Banca examinadora:



Prof. Dra. Jacqueline Ferreira Leite Santos (Orientadora)



Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade - UFJF



Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda - UFPel

Dedico esse trabalho aos meus pais Raul César e Maria Carildes e ao meu irmão Lucas, por toda compreensão, amor, incentivo incondicional e por todos valores que proporcionaram ao longo da minha vida como caráter, honestidade, respeito e bondade.

**“A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original.”
(Albert Einstein)**

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, fé e proteção.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. **Jacqueline Ferreira**, por toda paciência, dedicação, ajuda, incentivo, orientação e principalmente pela amizade construída.

Aos professores, Prof. Dr. **César Avellaneda** e Prof. Dr. **Gustavo Andrade**, pela participação como banca examinadora.

Ao Prof. Dr. **Marcos Leite Santos**, pela disponibilidade, acesso aos laboratórios da UFRGS, que tornou possível a realização deste trabalho, além da amizade.

Aos integrantes do laboratório LASIR, pelo agradável convívio.

Aos integrantes do grupo de pesquisa, **Anderson Thesing, Antônio Mirapallete, Gabriela Teixeira, Jordana Luft, Marony Gutierrez** pelo apoio, ajuda, amizade e agradável convívio principalmente nas horas de descontração, e em especial agradeço a aluna **Carolina Alves**, por toda ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho, disponibilidade, disposição, amizade e parceria.

Aos funcionários, **Djanira, José Marcos e Rosane** pela acessibilidade e ajuda, sempre quando solicitada.

A todos os professores que contribuíram para minha formação.

Aos meus amigos por toda a compreensão e carinho.

À minha família, pois sem o apoio, confiança e o amor de vocês, eu não conseguiria estar realizando meus sonhos, e concluindo esta etapa importante para o meu crescimento profissional.

Às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPERGS pelas bolsas e financiamento do projeto.

Ao auxílio financeiro fornecido pelo Programa de Pós-Graduação em Química da UFPel.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que a realização deste trabalho fosse possível.

RESUMO

Título: Síntese e caracterização de nanocompósitos formados de polipirrol dopado com índigo carmim e nanopartículas de ouro.

Autora: Lara Fernandes Loguercio

Orientadora: Dra. Jacqueline Ferreira Leite Santos

Este trabalho descreve a síntese eletroquímica e caracterização de nanocompósitos formados de polipirrol dopado com índigo carmim e nanopartículas de ouro com o objetivo de estudar o efeito das nanopartículas metálicas nas propriedades eletrocromicas do polipirrol dopado com índigo carmim. Na primeira parte do trabalho é realizada a determinação da condição ideal de síntese (concentração de índigo carmim, método eletroquímico de deposição do filme, temperatura de síntese e composição do eletrólito utilizado na síntese) para obtenção de nanocompósitos de polipirrol dopado com índigo carmim com nanopartículas de ouro pré-sintetizadas (PPI/IC/NPAu) e sintetizadas *in situ*, adicionando HAuCl_4 na solução eletrolítica usada durante a polimerização (PPI/IC/ HAuCl_4). Os parâmetros de síntese ideais foram obtidos considerando os filmes com menor energia de gap (valores obtidos a partir de medidas ópticas). Na segunda parte, realizaram-se caracterizações ópticas, estruturais, morfológicas, eletroquímica e eletrocromica dos filmes obtidos, usando espectroscopia UV-Vis, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, voltametria cíclica e espectroeletroquímica UV-Vis *in situ*. Os resultados obtidos mostram dopagem eficiente pelo índigo carmim, apresentando espectros ópticos característicos do estado *polaron* e morfologia uniforme. Adicionalmente, os resultados claramente mostram melhoras na densidade de carga e propriedades eletrocromicas do nanocompósito PPI/IC/ HAuCl_4 sintetizado a 10°C , apresentando contraste óptico 2,2 vezes maior que PPI/IC obtido nas mesmas condições.

Palavras-chave: polipirrol, nanocompósito, energia de gap, eletrocromismo.

ABSTRACT

Title: Synthesis and characterization of indigo carmine doped polypyrrole with gold nanoparticles nanocomposite.

Author: Lara Fernandes Loguercio

Supervisor: Dr. Jacqueline Ferreira Leite Santos

The present work describes the synthesis and characterization of nanocomposites of indigo carmine doped polypyrrole embedded with gold nanoparticles, aiming to study the effect of the metallic nanoparticles on the electrochromic properties of polypyrrole doped with indigo carmine. The first part of this work concerned the determination of the ideal synthesis condition, (indigo carmine concentration, synthesis temperature, electrolyte composition and electrochemical method for film deposition), to obtain nanocomposites of indigo carmine doped polypyrrole embedded with pre-synthesized (PPY/IC/NPAu) and *in situ* synthesized gold nanoparticles, by using HAuCl_4 in the polymerization electrolyte solution (PPY/IC/ HAuCl_4). The ideal synthesis parameters were obtained by considering the films with lowest energy gap, obtained from optical measurements. The second part concerned the optical, structural, morphological, electrochemical and electrochromic characterization of the obtained films, by using UV-Vis spectroscopy, infrared-spectroscopy, scanning electron microscopy, cyclic voltammetry and *in situ* UV-Vis spectroelectrochemistry. The obtained results shows efficient doping by indigo carmine, presenting optical spectra characteristic of polaron state and uniform morphology. In addition, the results clearly show improved charge density and enhanced electrochromic properties from the nanocomposite PPY/IC/ HAuCl_4 synthesized at 10°C , presenting optical contrast 2.2 times higher than PPY/IC obtained at the same conditions.

Keywords: polypyrrole, nanocomposite, energy gap, electrochromism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Possíveis aplicações tecnológicas dos polímeros condutores, em função das suas propriedades. Fonte: MAIA; DE PAOLI; ALVES, 2000, p.205.....	21
Figura 2. Representação convencional das bandas de energia, demonstrando a diferença de energia de gap. Fonte: FERREIRA, 2009, p.6.....	25
Figura 3. Estruturas da cadeia poliméricas dos polímeros intrinsecamente condutores mais estudados, nas formas não dopadas. Fonte: SANTOS, 2009, p.6.	26
Figura 4. Modelo de <i>soliton</i> no PA: (a) <i>soliton</i> negativo, (b) <i>soliton</i> neutro e (c) <i>soliton</i> positivo. Fonte: FERREIRA, 2009, p.7.....	28
Figura 5. Comparação da condutividade de alguns (PICe) com outros materiais. Fonte: MAIA; DE PAOLI; ALVES, 2000, p.207.....	31
Figura 6. Mecanismo de eletropolimerização do pirrol. Fonte: FERREIRA, 2009, p.14.	33
Figura 7. Representação de possíveis defeitos estruturais encontrados no polipirrol. Fonte: FERREIRA, 2009, p.11.	34
Figura 8. Esquema da evolução da estrutura de bandas para o polipirrol. Fonte: FERREIRA, 2009, p.14.	35
Figura 9. Representação esquemática dos locais de interação entre as nanopartículas metálicas e o polímero politiofeno. Fonte: FERREIRA, 2011, p.10...	36
Figura 10. Exemplos de dispositivos eletrocromicos; (a) transmissivo e (b) reflexivo. Adaptado de: GIROTTO, 2000, p.6.	43
Figura 11. Esquema experimental para destilação de pirrol.....	48
Figura 12. (a) Potenciostato/Galvanostato (AUTOLAB – 302N), e (b) cela eletroquímica contendo três eletrodos, conectados ao potenciostato.	49
Figura 13. (a) Banho termostático SBS para o controle da temperatura de síntese. (b) Cela eletroquímica imersa no banho termostático.	49
Figura 14. Espectrofotômetro UV-Vis PerkinElmer-Lambda 25, utilizado durante as caracterizações ópticas e espectroeletroquímicas <i>in situ</i>	50
Figura 15. Espectrofotômetro FTIR-ATR Bruker-Apha-P, utilizado para a caraterização estrutural dos filmes.	51
Figura 16. (a) Microscópio Eletrônico de Varredura EVO50-Carl Zeiss. (b) <i>Stubs</i> utilizados no porta-amostra.	52

Figura 17. Cubeta de quartzo utilizada como cela eletroquímica durante as medidas de espectroeletroquímica <i>in situ</i> .	53
Figura 18. (a) Cela eletroquímica utilizada durante a síntese dos filmes poliméricos. (b) Imagem do filme de polipirrol eletropolimerizado sobre área delimitada de 1cm ² em FTO-vidro.	54
Figura 19. Arranjo experimental para síntese das nanopartículas de ouro. Fonte: DA SILVA, p.41.	56
Figura 20. Solução coloidal das nanopartículas de ouro sintetizadas. Em detalhe: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanopartículas de ouro formadas. Fonte: DA SILVA, p.41.	57
Figura 21. Representação esquemática da sequência dos procedimentos utilizados para a obtenção dos filmes de (PPI/IC) e nanocompósitos (PPI/IC/NPAu) e (PPI/IC/HAuCl ₄).	61
Figura 22. Espectros de absorção UV-Vis dos filmes de PPI dopado com IC, sintetizados pelo método de CP por 300 s, com diferentes concentrações de IC.	63
Figura 23. Espectros de absorção UV-Vis do corante IC e das NPAu. Em detalhe: Fórmula estrutural do IC.	64
Figura 24. Espectros de absorção UV-Vis dos filmes de nanocompósito (PPI/IC/HAuCl ₄) sintetizados eletroquimicamente por dois métodos diferentes: Cronopotenciometria (Cp) e Voltametria Cíclica (VC).	65
Figura 25. Espectros de absorção UV-Vis dos filmes de (PPI/LiClO ₄); (PPI/IC); (PPI/IC/HAuCl ₄) e (PPI/IC/NPAu) sintetizados a ca. 25°C.	67
Figura 26. Gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, para determinação da energia da banda de <i>gap</i> dos filmes (transição direta): (a) (PPI/IC); (b) (PPI/IC/NPAu); (c) (PPI/IC/HAuCl ₄) utilizando a relação de Tauc; e (d) diretamente do espectro de absorção UV-Vis, tomando o filme (PPI/IC/HAuCl ₄) para demonstração. Todos os filmes poliméricos foram sintetizados a ca. 25°C.	68
Figura 27. Espectros de absorção UV-Vis dos filmes de (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl ₄), sintetizados em diferentes temperaturas.	70
Figura 28. Gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, para determinação da energia da banda de <i>gap</i> (transição direta) dos filmes sintetizados em diferentes temperaturas: (a) (PPI/IC)_25°C; (b) (PPI/IC)_10°C; (c) (PPI/IC/HAuCl ₄)_25°C; (d) (PPI/IC/HAuCl ₄)_10°C.	71

Figura 29. Espectros de FTIR-ATR para os filmes de (PPI/IC), (PPI/IC/HAuCl ₄) e para o corante IC.....	73
Figura 30. Imagens obtidas por MEV dos filmes: (a) (PPI/LiClO ₄), (b) (PPI/IC) e (c) (PPI/IC/HAuCl ₄), sintetizados a (ca. 25°C).....	74
Figura 31. Imagens obtidas por MEV dos filmes: (a) (PPI/IC) e (b) (PPI/IC/HAuCl ₄), sintetizados a 10°C.	75
Figura 32. Voltamogramas dos filmes de (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl ₄) sintetizados a 10°C em solução 0,1mol.L ⁻¹ de KCl. Velocidade de varredura de 50mV.s ⁻¹ . Avaliado o 5º ciclo.....	77
Figura 33. Espectros de transmissão UV-Vis de (PPI/IC) nos estados oxidado e reduzido, sintetizado a 25°C. Os potenciais foram aplicados durante 70s.	78
Figura 34. Espectros de transmissão UV-Vis de (PPI/IC/HAuCl ₄) nos estados oxidado e reduzido, sintetizado a 25°C. Os potenciais foram aplicados durante 70s.	79
Figura 35. Espectros de transmissão UV-Vis de (PPI/IC) nos estados oxidado e reduzido, sintetizado a 10°C. Os potenciais foram aplicados durante 70s.....	79
Figura 36. Espectros de transmissão UV-Vis de (PPI/IC/HAuCl ₄) nos estados oxidado e reduzido, sintetizado a 10°C. Os potenciais foram aplicados durante 70s.	80
Figura 37. Cronoamperomogramas do filme de (PPI/IC/HAuCl ₄) sintetizado a 25°C em solução 0,1mol.L ⁻¹ de KCl, a) Q _a (0,4V) e b) Q _c (-0,6V); os potenciais foram aplicados durante 70s.	81
Figura 38. Cronoamperomogramas do filme de (PPI/IC/HAuCl ₄) sintetizado a 10°C em solução 0,1mol.L ⁻¹ de KCl, a) Q _a (0,4V) e b) Q _c (-0,6V); os potenciais foram aplicados durante 70s.	82
Figura 39. Tempo de resposta do (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl ₄) a 700nm, durante a aplicação dos potenciais de (- 0,6V) e (0,4V). Os potenciais foram aplicados durante 70s.....	84
Figura 40. Ciclos de carga/descarga do filme (PPI/IC), sintetizado a 10°C. Os potenciais foram aplicados durante 80s com total de 50 ciclos.....	85
Figura 41. Ciclos de carga/descarga do filme (PPI/IC/HAuCl ₄), sintetizado a 10°C. Os potenciais foram aplicados durante 80s com total de 50 ciclos.	86
Figura 42. Memória óptica de (PPI/IC) a 700nm. Potencial de oxidação aplicado (0,4V).....	87

Figura 43. Memória óptica do (PPI/IC/HAuCl ₄) a 700nm. Potencial de oxidação aplicado (0,4V).	88
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferentes nanocompósitos de (PPI) e suas aplicações.	37
Tabela 2. Diferentes materiais e seus respectivos contrastes ópticos ($\Delta\%T$).	39
Tabela 3. Reagentes utilizados.	47
Tabela 4. Energia da banda de gap dos filmes.	69
Tabela 5. Energia da banda de gap dos filmes sintetizados em diferentes temperaturas.	71
Tabela 6. Eficiência eletrocromica dos nanocompósitos (PPI/IC/H ₂ AuCl ₄), sintetizados em diferentes temperaturas.	82

LISTA DE ABREVIATURAS

BC - Banda de Condução	Pi - Pirrol
BV - Banda de Valência	PICe - Polímeros Intrinsecamente
CP - Cronopotenciometria	Condutores Eletrônicos
DEC - Dispositivo eletrocromico	PPI - Polipirrol
E_{gap} - Energia de gap	PA - Poliacetileno
ESR - Ressonância de Spin Eletrônica	PANI - Polianilina
FTIR-ATR - <i>Fourier Transform Infrared Attenuated total Reflectance</i> , Infravermelho de Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada	PT - Polítiofeno
HOMO - <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> , Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia	Q - Carga total
LUMO - <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> , Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia	Q_a - Carga anódica
IC - Índigo Carmim	Q_c - Carga catódica
j - Densidade de Corrente	SPR - <i>Surface Plasmon Resonance</i> , Ressonância de Plasmon de Superfície
j_a - Pico de densidade de corrente anódica	TEM - <i>Transmission Electron Microscope</i> , Microscopia Eletrônica de Transmissão
j_c - Pico de densidade de corrente catódica	% T_i - Transmitância do estado colorido
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura	% T_f - Transmitância do estado claro
NPM - Nanopartículas Metálicas	UV-Vis – <i>Ultraviolet - Visible Spectroscopy</i> , Espectroscopia Ultravioleta - Visível
MO - Memória Óptica	VC - Voltametria Cíclica
NPAu - Nanopartícula de Ouro	$\Delta\%T$ - Contraste Óptico
NPAg - Nanopartícula de Prata	μ - Mobilidade de carga
PPP - Poli(<i>p</i> -fenileno)	n - Concentração dos portadores de carga
	η - Eficiência eletrocromica
	τ - Tempo de resposta

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiv
Capítulo 1	17
1. INTRODUÇÃO	17
Capítulo 2.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Polímeros Condutores.....	20
2.1.1 Polipirrol	31
2.2 Nanocompósitos de Polímeros Condutores e Nanopartículas Metálicas	35
2.3 Materiais Eletrocromicos.....	38
2.3.1 Dispositivos Eletrocromicos.....	42
Capítulo 3.....	46
3. METODOLOGIA	46
3.1 Reagentes	47
3.2 Instrumentação	48
3.3 Limpeza dos materiais utilizados	53
3.4 Sínteses dos Filmes Poliméricos.....	53
3.4.1 Sínteses dos Filmes de Polipirrol Dopado com Índigo Carmim (PPI/IC)	54
3.4.2 Sínteses dos Filmes de Nanocompósitos de Polipirrol Dopado com Índigo Carmim e Nanopartículas de Ouro.....	55
3.4.2.1 Sínteses dos filmes de Nanocompósito Utilizando Diferentes Métodos Eletroquímicos.....	55
3.4.2.2 Sínteses dos Filmes de Nanocompósito Utilizando Diferentes Eletrólitos.....	55
3.4.2.3 Síntese das Nanopartículas de Ouro.....	56
3.4.3 Síntese do Filme de Nanocompósito de (PPI/IC/HAuCl₄) em diferentes temperaturas	58
3.5 Caracterização dos Filmes Poliméricos.....	58
3.5.1 Caracterização Óptica	59

3.5.2 Caracterização Estrutural.....	59
3.5.3 Caracterização Morfológica	59
3.5.4 Caracterização Eletroquímica.....	59
3.5.5 Caracterização Eletrocromica.....	60
3.6 Resumo dos Procedimentos	61
Capítulo 4	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1 Determinação da Concentração de Índigo Carmim	63
4.2 Determinação dos Parâmetros de Síntese dos Nanocompósitos de Polipirrol Dopado com Índigo Carmim e Nanopartículas de Ouro.....	64
4.3 Efeito da Temperatura na Síntese dos Filmes de (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl ₄)	69
4.4 Espectroscopia no Infravermelho.....	72
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	73
4.6 Caracterização Eletroquímica dos Filmes de (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl ₄) sintetizados a 10°C.....	75
4.7 Caracterização Eletrocromica.....	77
4.7.1 Contraste Óptico dos Filmes de (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl ₄) Sintetizados em Diferentes Temperaturas.....	77
4.7.2 Eficiência	81
4.7.3 Tempo de Resposta	83
4.7.4 Estabilidade Óptica.....	84
4.7.5 Memória Óptica	86
5. CONCLUSÃO	89
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Muitos materiais inorgânicos e orgânicos geram novas ou diferentes bandas de absorção na região do visível com a mudança de seus estados redox, sendo assim considerados eletrocromáticos. Materiais eletrocromáticos têm atraído muito interesse da comunidade científica e da indústria, tanto pelas suas fascinantes propriedades espectroeletroquímicas, quanto pelas suas possíveis aplicações comerciais, em que vale citar a possibilidade de produção de energia eletroquímica como uma fonte alternativa de energia. Os sistemas de armazenamento de energia eletroquímica e conversão incluem baterias, células combustíveis, capacitores eletroquímicos, células solares e dispositivos eletrocromáticos (ROSSEINSKY; MORTIMER, 2001; SULTANA *et al.*, 2012).

Entre os materiais orgânicos utilizados, os “Polímeros Intrinsecamente Condutores eletrônicos” (PICE) ganharam popularidade devido a sua facilidade de síntese, baixo custo, possibilidade de desenvolvimento de materiais flexíveis, e suas potenciais aplicações, como para fabricação de coberturas antiestáticas, eletro catalisadores, dispositivos eletrônicos, proteção contra radiação eletromagnética e sensores (HAZARIKA; KUMAR, 2013). Adicionalmente, são promissores para aplicação em dispositivos eletrocromáticos, pois possuem um tempo de resposta óptico rápido, alto contraste óptico e a capacidade de modificar sua composição química estrutural, e, conseqüentemente sua energia de gap para criar sistemas multicoloridos (DESAI *et al.*, 2011).

Um polímero intrinsecamente condutor de elétrons possui em sua cadeia polimérica ligações duplas conjugadas, passando a ser condutor através de processos reversíveis de oxidação ou redução do sistema π 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 dopantes, podendo a condutividade desses materiais ser aumentada através do contra-íon utilizado como dopante e do método de preparação. Esta dopagem pode ser feita durante sua polimerização, podendo esta ser química ou eletroquímica (LIN *et al.*, 2001; MARTINI; DE PAOLI, 2002). 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 eletrocrômicos, 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, uma vez que suas propriedades dependem fortemente da concentração do dopante, temperatura, meio eletrolítico, entre outras (PATOIS; LAKARD, 2010; RAHMAN *et al.*, 2012). 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 *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2011). Dentre 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 plasmon de superfície (SPR) (PATUNGWASA; HODAR, 2008; HUANG *et al.*, 2006). De acordo com a literatura, a incorporação de NPAu a polímeros condutores proporciona um aumento na condutividade desses polímeros (ALI *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2007).

No que remete uma melhora das propriedades dos filmes poliméricos, alguns trabalhos descritos na literatura demonstram também a contribuição individual do corante Índigo-5-5'-ácido dissulfônico (índigo carmim-IC) como dopante no aumento da condutividade elétrica de filmes de (PPI), além da contribuição no aumento do contraste óptico quando comparado a outros contra-íons utilizados como dopantes (GAO *et al.*, 1994a; GIROTTI; DE PAOLI, 1998).

Em virtude disto, este trabalho teve como objetivo combinar estes componentes em um único material e estudar suas propriedades eletrocrômicas. Para isto, foi sintetizado em diferentes temperaturas nanocompósitos de PPI dopado com IC contendo NPAu. Os filmes foram caracterizados frente às suas propriedades ópticas, estruturais, morfológicas, eletroquímicas e eletrocrômicas.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica está dividida em três partes principais. Na primeira delas, são abordados alguns aspectos gerais sobre polímeros intrinsecamente condutores, enfatizando as propriedades semicondutoras destes materiais e destacando as propriedades do polipirrol relacionadas com os métodos de preparação e processo de dopagem. Na segunda parte, são discutidos alguns aspectos sobre a obtenção de nanocompósitos de polipirrol e nanopartículas de ouro, incluindo suas principais propriedades, métodos de síntese, constituição química e aplicações. Na terceira e última parte, é feita uma breve descrição sobre os materiais eletrocromicos, destacando as principais classes de materiais que possuem propriedades eletrocromicas, sendo dada maior atenção a dispositivos eletrocromicos obtidos através de polímeros intrinsecamente condutores.

2.1 Polímeros Condutores

Historicamente os materiais sintéticos conhecidos como polímeros convencionais (plásticos, elastômeros e outros materiais poliméricos orgânicos), vieram substituir os materiais isolantes feitos à base de papel ou enchimentos isolantes feitos com graxas ou óleos (DE PAOLI; MENESCAL, 1986). A sua popularização na indústria química no século XX se deu pela sua facilidade e baixo custo de processamento, por serem materiais leves, baratos e pela capacidade de comportarem-se como excelentes isolantes elétricos, tanto para altas frequências quanto para altas voltagens, possibilitando o desenvolvimento de novos materiais (ZOPPI; DE PAOLI, 1993), tornando-os abundantemente presentes em nossa vida cotidiana.

Desde ca. 1960, é conhecido que moléculas orgânicas que apresentam ligações duplas conjugadas podem exibir propriedades semicondutoras, porém no início essa teoria foi inibida pelo fato que as cadeias rígidas em uma estrutura conjugada produziam polímeros infusíveis, insolúveis, opacos e, portanto de pouco apelo tecnológico. Foi no começo da década de 70 que Shirakawa *et al.* (1977) observaram que o poliacetileno ao ser tratado com ácido ou base de Lewis, teve sua condutividade aumentada em cerca de dez ordens de grandeza, demonstrando a possibilidade de preparar filmes auto-suportados de poliacetileno pela polimerização direta do acetileno, resultando em um artigo publicado em 1977. Este trabalho despertou o interesse de diversos pesquisadores em uma nova área, chamada de “Polímeros Intrinsecamente Condutores eletrônicos” (PICE), levando ao reconhecimento por parte da comunidade científica internacional através do Prêmio Nobel de Química em 2000, concedido aos Drs. Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideki Shirakawa.

Apesar do poliacetileno ser um polímero não-cíclico, ainda é amplamente estudado, entretanto apresenta algumas limitações como dificuldade de processamento e elevada instabilidade ao ar. Ao contrário dos polifenilenos, que são polímeros cíclicos, conhecidos por serem termicamente estáveis como um resultado da sua aromaticidade (BRÉDAS; THEMANS; ANDRE, 1984; GUIMARD; GOMEZ; SCHMIDT, 2007). Por conseguinte, o estudo e desenvolvimento de tais (PICE) aromáticos têm recebido muita atenção, pois exibem boa estabilidade, alta condutividade, e facilidade de síntese, além de uma vasta aplicabilidade, como na

fabricação de eletrodos para baterias recarregáveis, capacitores eletrolíticos, dispositivos eletrocromicos, células solares, blindagens eletromagnéticas, entre outros (MAIA; DE PAOLI; ALVES, 2000; PALANIAPPAN; MANISANKAR, 2010). A Fig. 1 ilustra algumas aplicações possíveis para (PICE), em função das suas propriedades.

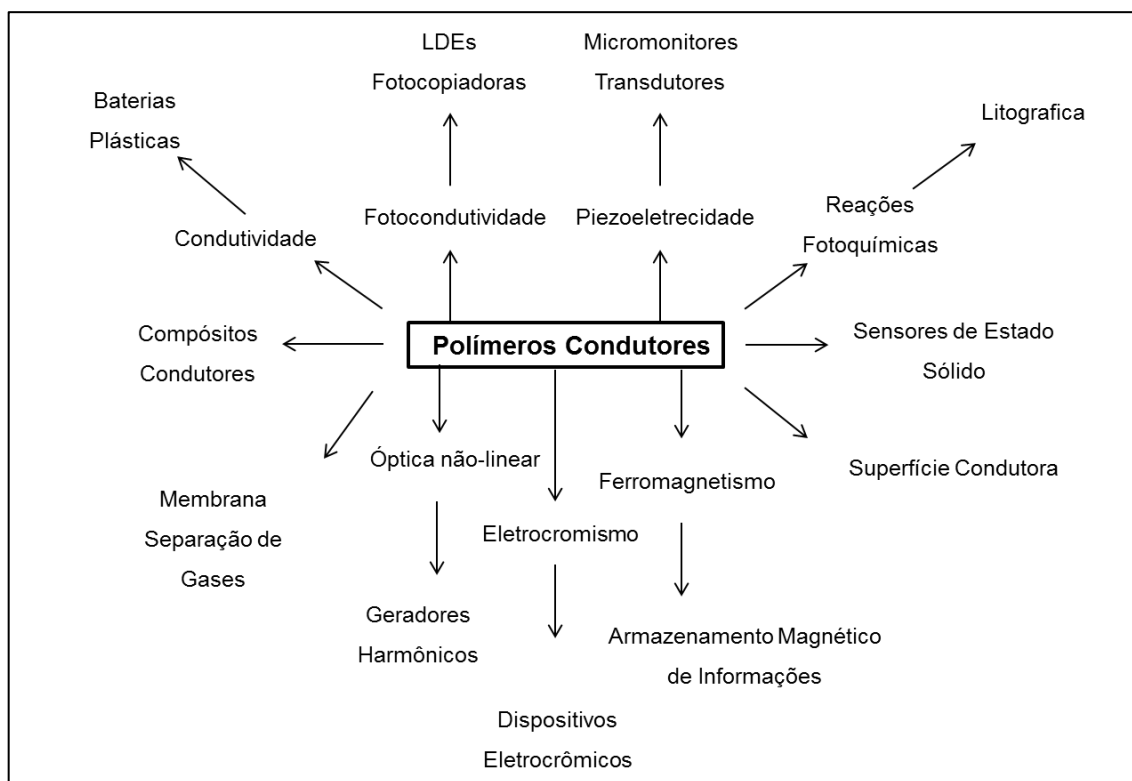


Figura 1. Possíveis aplicações tecnológicas dos polímeros condutores, em função das suas propriedades. Fonte: MAIA; DE PAOLI; ALVES, 2000, p.205.

Os polímeros condutores, também conhecidos como “metais sintéticos”, são materiais orgânicos que possuem longos sistemas π conjugados, ou seja, ligações insaturadas (contendo ligações simples e duplas alternadamente) localizadas, impossibilitando a movimentação dos elétrons ao longo da cadeia polimérica. Para que estes materiais possuam propriedades semicondutoras é necessário introduzir portadores de carga móveis, através do processo chamado de “dopagem”, possibilitando que estes materiais passem de isolantes a condutores após processos reversíveis de oxidação e/ou redução do sistema π conjugado (FERREIRA, 2009, p.3; YUAN; ADELOJU; WALLACE, 1999). As reações de oxidação e/ou redução que ocorrem na cadeia poliênica têm como consequência a

formação de cargas deslocalizadas (positivas ou negativas), as quais são balanceadas pela incorporação de contra-íons (ânions ou cátions) denominados dopantes.

A deslocalização das cargas da cadeia poliênica, proveniente do processo de dopagem, faz com que as propriedades semicondutoras destes polímeros surjam da sobreposição dos orbitais π_z , provenientes das ligações insaturadas, resultando na formação de bandas eletrônicas (MEDEIROS *et al.*, 2012). A conformação planar do sistema π conjugado maximiza a sobreposição entre os orbitais π moleculares, sendo crítica para a condutividade, permitindo uma maior mobilidade de carga ao longo da cadeia polimérica. A condutividade é uma medida da condução elétrica e, assim, uma medida da capacidade de um material para fazer passar uma corrente. Antes do processo de dopagem, materiais com condutividade inferior a (10^{-8} S/cm) são considerados isolantes, materiais com condutividade entre (10^{-8} a 10^3 S/cm) são considerados semicondutores, no qual podem ter sua condutividade aumentada em até 12 ordens de grandeza, dependendo do sistema do polímero e do tipo e grau de dopagem; e materiais com condutividade superiores a 10^3 S/cm são considerados condutores (DE PAOLI; MENESCAL, 1986; GUIMARD; GOMEZ; SCHMIDT, 2007).

Apesar de receber a mesma nomenclatura tanto para polímeros condutores quanto para os materiais semicondutores inorgânicos, o mecanismo da dopagem ocorre de forma diferenciada, sendo a perturbação estrutural diferente em cada caso. Contudo, em ambos os casos a dopagem ocorre aleatoriamente e não altera a estrutura do material. Segundo Medeiros *et al.* (2012), a quantidade (mols) do dopante adicionada é muito maior no caso dos polímeros condutores, tipicamente na ordem de 10^2 a 10^{-1} (mol de dopante/mol de monômeros) comparada com os materiais semicondutores inorgânicos, onde o dopante está presente na ordem de 10^{-5} a 10^{-8} , ou seja, enquanto os polímeros condutores chegam a ter 50% em massa de dopantes, os semicondutores envolvem apenas a inserção de “impurezas” na rede cristalina, que atuam como dopantes, na ordem de ppm (MAIA; DE PAOLI; ALVES, 2000; SANTOS, 2009, p.7).

Na dopagem de polímeros, ocorre a modificação química através de reações redox utilizando um contra-íon (dopante), que podem ser íons que se formam facilmente a partir de sais inorgânicos, sendo geralmente utilizados nucleófilos fracos, como por exemplo (BF_4^- , ClO_4^- , HSO_3^- , PF_6^- , SO_4^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ e CF_3SO_3^-) ou moléculas neutras, podendo a condutividade destes materiais ser aumentada,

modulada por meio da escolha do dopante (BOBACKA; GAO; IVASKA, 1994; KATO; TAKEMURA; NAKAJIMA, 1998). A dopagem redox pode ser do tipo-n ou tipo-p. Em todos os casos de dopagem, tanto do tipo-n quanto do tipo-p, os contra-íons dopantes são introduzidos para estabilizar a carga na cadeia polimérica. Na dopagem do tipo-n ocorre à incorporação de cátions como dopante para manter a eletro neutralidade do sistema, no entanto, na dopagem do tipo-p são incorporados ânions como dopante para manter a eletro neutralidade do sistema π conjugado (BOBACKA; IVASKA; LEWENSTAM, 2013; BRÉDAS; STREET, 1985; KATZ; SEARSON; POEHLER, 2010).

As propriedades elétricas e físico-químicas do material sintetizado dependem não somente do dopante, mas de uma série de variáveis que devem ser consideradas nas condições de síntese, tais como: o método utilizado, tempo de deposição, temperatura, deposição de carga, sistema solventes, concentração do monômero, natureza do meio eletrolítico, etc. (PATOIS; LAKARD, 2010). Cada um destes parâmetros de síntese apresenta um efeito sobre as propriedades morfológicas, topográficas, condutoras e mecânicas do polímero resultante, possibilitando que estes materiais possuam diferentes aplicabilidades.

Os (PICe) podem ser sintetizados através do processo de dopagem utilizando métodos químicos ou eletroquímicos. No primeiro caso, o polímero é exposto diretamente a agente de transferência de carga no meio reacional (solução ou gás). No segundo caso, a síntese ocorre através da aplicação de um determinado potencial elétrico. A síntese de polímeros condutores através de métodos eletroquímicos é uma alternativa comum para a obtenção destes, especialmente por serem procedimentos sintéticos relativamente simples.

Durante a eletropolimerização, os monômeros presentes na superfície do eletrodo de trabalho sofrem oxidação para formar cátions radicais que reagem com outros monômeros ou radicais, formando cadeias poliméricas insolúveis na superfície do eletrodo, sendo um dos métodos mais utilizados, pois permite a obtenção do material na forma de filmes auto-suportados sobre um substrato condutor, o que possibilita a realização de diversas aplicações e também estudos de superfície (ARANTE; ROCCO, 2008; LI; DONG, 1993). A eletropolimerização tem estequiometria eletroquímica entre 2,2 e 2,6F.mol⁻¹, dependendo das condições de síntese e do polímero. No processo de eletropolimerização são consumidos 2,0F.mol⁻¹, onde a carga excedente é utilizada no processo de dopagem do

polímero, o qual ocorre simultaneamente à síntese (ZOPPI; DE PAOLI, 1993; MAIA; DE PAOLI; ALVES, 2000). As principais diferenças entre os métodos eletroquímicos e químicos de síntese, é que os métodos eletroquímicos possibilitam a obtenção de filmes finos auto-suportados, com espessura na ordem de 20nm sobre eletrodos, além de uma distribuição mais homogênea dos íons dopantes, e maior condutividade, comparado à polimerização química, que permite apenas a obtenção de (PICe) na forma de pó ou películas de grande espessura (FERREIRA, 2009, p.12).

A condução elétrica dos materiais no estado sólido é explicada pela teoria de bandas. De acordo com essa teoria, quando um agregado de átomos forma um sólido, seguindo o princípio de exclusão de Pauli (dois elétrons de mesmo spin não podem ocupar o mesmo nível de energia), cada orbital subdivide em estados energéticos discretos e muito próximos. No caso dos polímeros condutores quando ocorre a formação do polímero, a interação de um monômero com suas vizinhanças, leva à formação de bandas eletrônicas, com forma e largura que dependem do tipo de átomo envolvido. A banda que contém os elétrons de valência, que abrange os níveis eletrônicos ocupados, é denominada banda de valência (BV), sendo o estado eletrônico de maior energia no topo da banda de valência, designado como HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e a banda que contém os níveis eletrônicos vazios constituem a banda de condução (BC), sendo o estado eletrônico de menor energia no fundo da banda de condução, designado como LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Entre estes estados eletrônicos há uma banda proibida, hiato ou “gap” de energia (E_{gap}) (BRÉDAS; STREET, 1985; OGUZHAN, *et al.*, 2013; REGHU; SUBRAMANYAM, 1991), sendo esta região responsável pelas propriedades ópticas e elétricas intrínsecas do material, ilustrado na (Fig. 2).

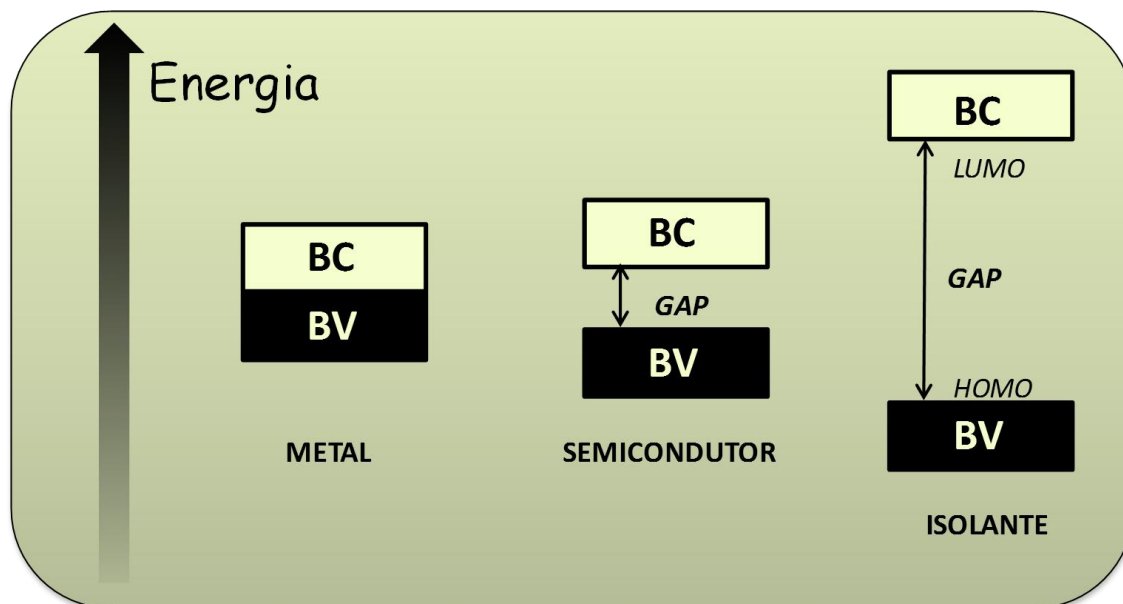


Figura 2. Representação convencional das bandas de energia, demonstrando a diferença de energia de gap. Fonte: FERREIRA, 2009, p.6.

Quanto menor for a energia de *gap*, ou seja, a distância entre os estados eletrônicos HOMO e LUMO, mais condutor o material pode ser considerado. Se a banda de valência estiver parcialmente preenchida, como no caso dos metais, existem estados vazios infinitesimalmente permitindo que os elétrons possam realizar condução. Geralmente nos materiais semicondutores e isolantes, a banda de valência está totalmente preenchida, havendo uma energia de *gap* entre a BV e a BC, sendo necessária uma energia relativamente alta para promover os elétrons para a BC. No entanto, no caso dos materiais semicondutores, a energia de separação entre as bandas, a E_{gap} é moderada, enquanto que nos materiais isolantes é muito grande, dificultando a promoção de elétrons para a BC.

Dentre os polímeros condutores, mais estudados estão o poliacetileno (PA), polianilina (PANI), polipirrol (PPI), politiofeno (PT) e poli(*p*-fenileno) (PPP) cujas estruturas nas formas reduzidas e não dopadas estão apresentadas na Figura 3. Os polímeros condutores são divididos em dois tipos: i) aqueles que possuem estado fundamental degenerado como, por exemplo, o poliacetileno (PA) com estruturas geométricas que têm exatamente a mesma energia total (devido às ligações simples e duplas que podem ser alternadas sem gasto de energia), sendo a condutividade explicada em termos de “*solitons*”; ii) e outros polímeros como polipirrol, politiofeno e polianilina, que possuem estados fundamentais não degenerados de energia devido

às diferentes estruturas aromáticas (quinoide e aromática), sendo a condutividade destes materiais explicada em termos de conceitos físicos, chamados de “*polarons e bipolarons*” (BRÉDAS; CHANE; SIBEY, 1982; BRÉDAS *et al.*, 1983a; MEDEIROS *et al.*, 2012).

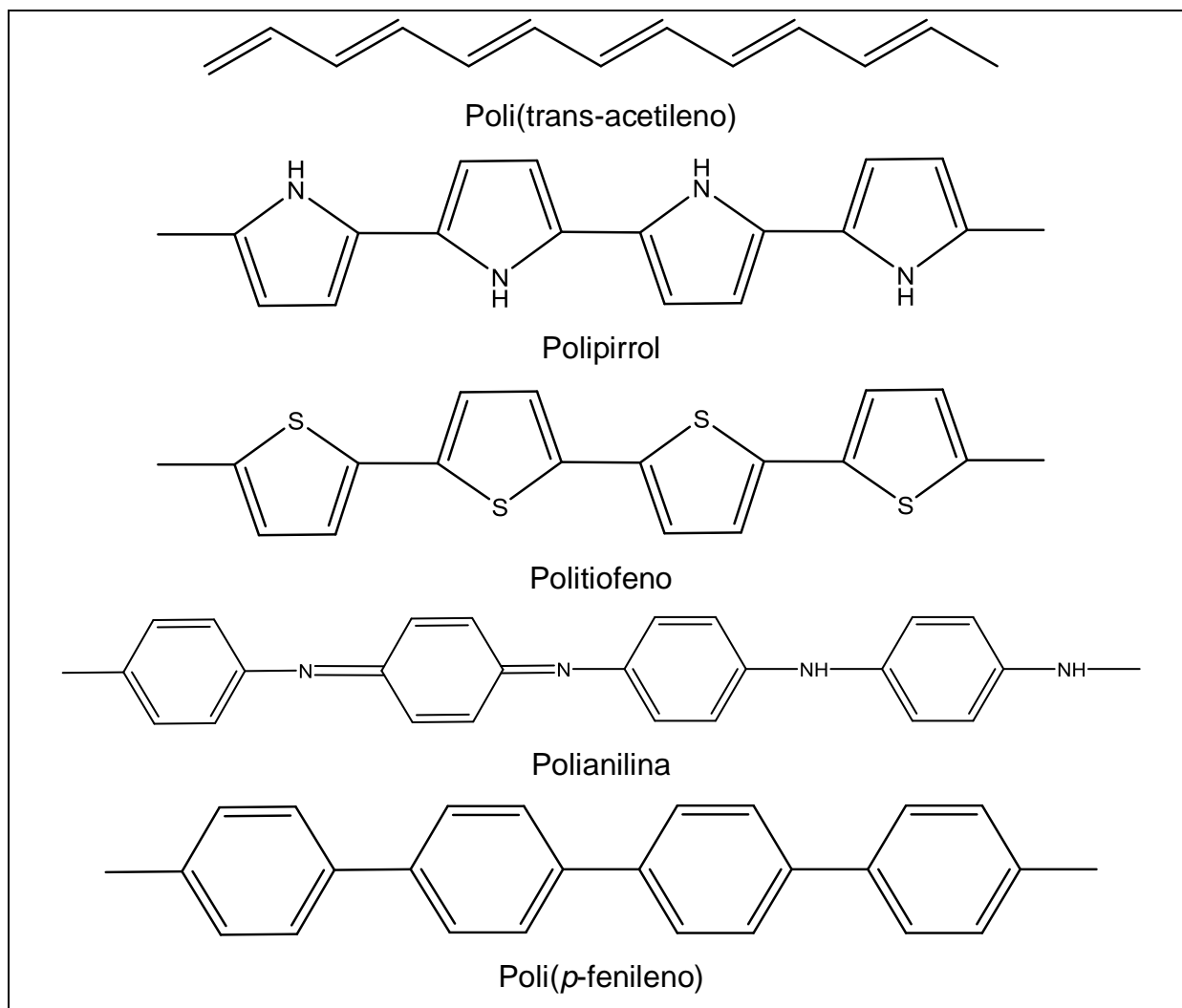


Figura 3. Estruturas da cadeia poliméricas dos polímeros intrinsecamente condutores mais estudados, nas formas não dopadas. Fonte: SANTOS, 2009, p.6.

As primeiras explicações da condutividade dos polímeros condutores baseavam-se no modelo de bandas, assumindo que os elétrons oriundos na dopagem, eram removidos da banda de valência e adicionados na banda de condução. Entretanto, com a descoberta de polímeros condutores de estrutura aromática como polipirrol, politiofeno, poli(*p*-fenileno) e polianilina, verificou-se que a condutividade desses polímeros estava associada a portadores de carga de spin nulo e não apenas ao movimento de elétrons desemparelhados. Para considerar a

condutividade sem momento de spin foi introduzido o conceito de transporte via defeitos estruturais na cadeia polimérica, originados durante a polimerização e/ou via reações de óxido-redução. A explicação do mecanismo de condutividade baseada apenas em solitons não explica o comportamento de certos polímeros como o polipirrol, politiofeno, poli(*p*-fenileno) e a polianilina, porém é utilizado para explicar a condutividade do poliacetileno, pois possui estado fundamental degenerado (MEDEIROS *et al.*, 2012; REGHU; SUBRAMANYAM, 1991).

A condutividade do PA (SU; SCHRIEFFER, 1980) é uma consequência da dimerização, apresentando fenômenos peculiares, que foram experimentalmente e teoricamente um dos mais estudados por sua condutividade ser explicada pela presença de “defeitos estruturais” na cadeia polimérica provenientes do processo de polimerização chamados de *solito*ns, que leva a formação de radicais no estado reduzido (desdopado). Esses defeitos deslocalizados originados de alguns átomos de carbono, podem se mover ao longo da cadeia polimérica, levando a formação de um nível eletrônico semipreenchido localizado no meio da banda da energia de gap, ilustrado na (Fig. 4). De acordo, com os processos de dopagem redox, é possível remover ou adicionar elétrons à cadeia polimérica, gerando *solitons* carregados negativamente ou positivamente, podendo estas espécies mover-se ao longo da cadeia polimérica do PA transportando a carga, entretanto com spin nulo. Se um elétron é removido do ânion ou adicionado ao cátion, novamente um radical *soliton* é estabelecido (BREDAS *et al.*, 1982).

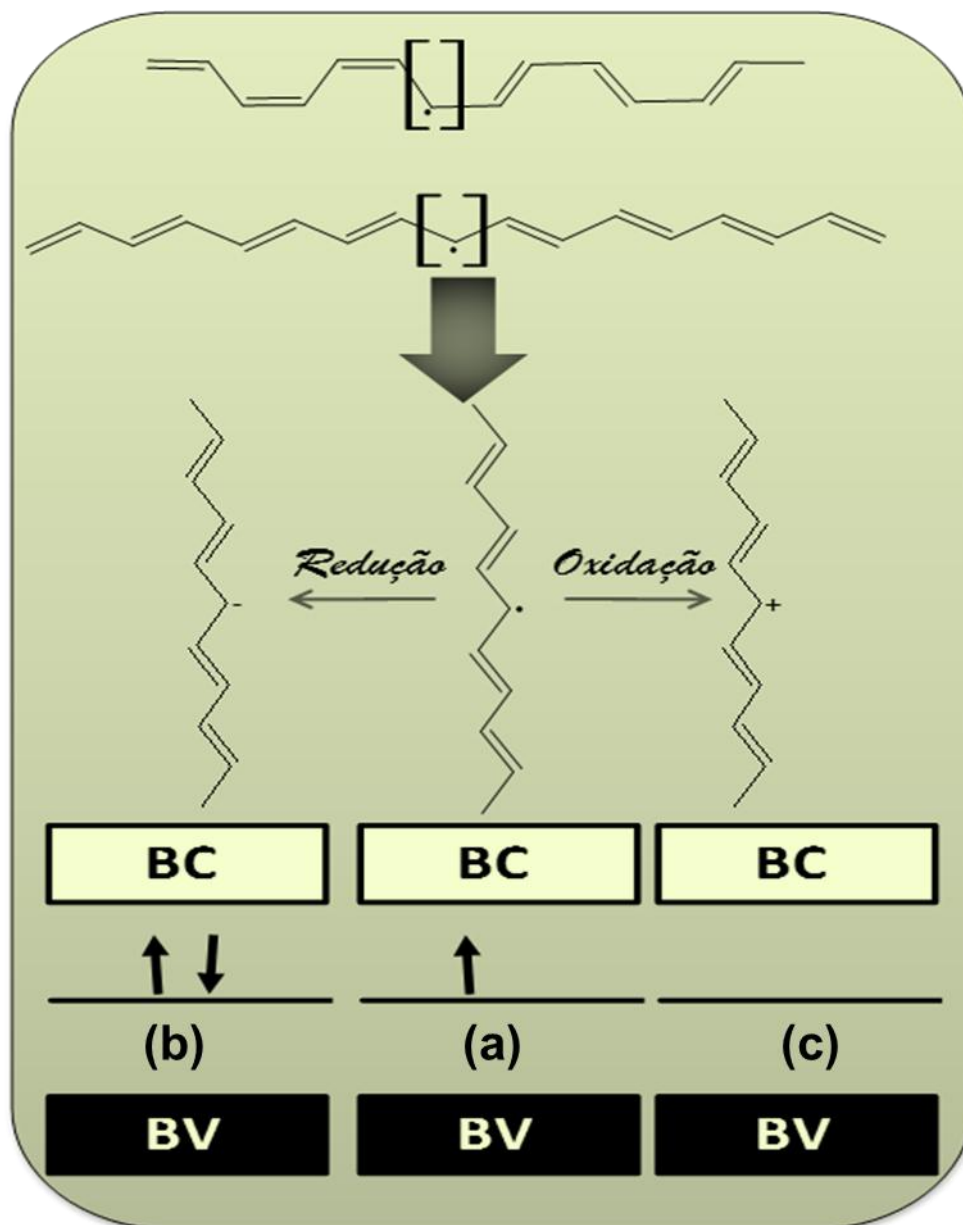


Figura 4. Modelo de *soliton* no PA: (a) *soliton* negativo, (b) *soliton* neutro e (c) *soliton* positivo. Fonte: FERREIRA, 2009, p.7.

A condução elétrica dos polímeros intrinsecamente condutores heterocíclicos, é, portanto explicadas através de uma extensão do *Modelo de Bandas*, utilizando os conceitos físicos “*polarons e bipolarons*”. Estes conceitos definem portadores de carga presentes em (PICE) (como cátion-radical ou buraco), e são característicos por possuírem estado fundamental não degenerado. Quando o polímero com sistemas π conjugado, ou seja, possuindo ligações duplas alternadas, é submetido a um processo de oxidação, leva a remoção inicial de um elétron induzindo a formação de uma carga localizada por um processo energeticamente favorecido, chamada de

polaron (SHIMO; ABE, 1995). O *polaron* é utilizado para compreender as interações entre átomos e elétrons em materiais sólidos quando há polarização, sendo uma quase-partícula. Em (PICE), o *polaron* é definido como sendo um radical de spin $\frac{1}{2}$, associado a uma distorção na rede polimérica devida a uma relaxação da geometria, onde a forma aromática passa a formar estruturas quinoides (BRÉDAS; THEMANS; ANDRE, 1984; MEDEIROS *et al.*, 2012). A estrutura quinônica tem uma menor energia de formação e maior afinidade eletrônica que a forma aromática, sendo conseqüentemente o estado ionizado estabilizado por uma distorção geométrica local na cadeia. A criação deste *polaron* através da oxidação leva à formação de “defeitos estruturais” na cadeia polimérica, gerando estados eletrônicos no *gap* de energia, E_{gap} (região entre o topo BV e o fundo da BC), resultando no deslocamento energético acima da BV e abaixo da BC, sendo estes estados intermediários formados os responsáveis pelas propriedades condutoras e eletrocromáticas. Estas últimas estão associadas a notáveis mudanças de coloração devido ao processo de dopagem.

Quando um segundo elétron é removido, pode levar à formação de outro *polaron* ou originar um *bipolaron* (bi cátion radical), no entanto cálculos teóricos demonstraram que a formação de um *bipolaron* é energeticamente mais favorável do que a formação de dois *polarens* (KATZ, *et al.*, 2010), pois leva a uma maior relaxação da rede polimérica, cuja distorção encontra-se altamente localizada, ou seja, termodinamicamente mais estável que dois *polarens*, levando à diminuição da energia de ionização do polímero, pois a repulsão coulômbica de duas cargas confinadas em um mesmo sítio é menor do que a energia ganha na interação com o retículo, com um ganho de energia de 43KJ.mol^{-1} comparado à formação de dois estados *polarens*. O *bipolaron* é um bicátion radical, que faz parte da estrutura polimérica, com duas cargas positivas, resultando em um estado localmente distorcido, compreendendo apenas quatro ou cinco unidades monoméricas de um segmento polimérico, formando múltiplos estados diiônicos (*bipolarons*), sendo responsáveis pela condutividade elétrica. Os *bipolarons* formados na cadeia polimérica são descritos como espécies carregadas, fundamentais para o transporte elétrico em polímeros condutores, tal que em altos níveis de dopagem, os níveis bipolarônicos encontram-se vazios, podendo estes níveis se sobrepor e formar bandas bipolarônicas (BRÉDAS; CHANE; SIBEY, 1982; BRÉDAS; STREET, 1985).

A evidência experimental para esta afirmação é baseada na absorção óptica e dados da Ressonância de Spin Eletrônico (ESR), que conclui que as espécies responsáveis pela condutividade não tem spin (GENOUD *et al.*, 1985). A condutividade elétrica do *bulk*, (Equação 1) é dada pelo produto da sua mobilidade relativa (μ) e a concentração dos portadores livres contidos no material (n), sendo e a unidade de carga eletrônica ($1,6 \times 10^{-19}$ C) (BARANSKI *et al.*, 1981).

$$\sigma = \mu \cdot n \cdot e$$

(Equação 1)

A condutividade de um sólido é causada por dois fatores: o número de portadores de carga (elétrons/buracos) e a mobilidade de carga destes portadores, sendo a mobilidade do portador de carga o fator limitante da condutividade e não a concentração. A condutividade elétrica de muitos polímeros condutores está na mesma faixa de grandeza da maioria dos materiais semicondutores inorgânicos (FERREIRA, 2009, p.9; MAIA; DE PAOLI; ALVES, 1999; SANTOS, 2009, p.11). Por outro lado, os polímeros condutores possuem um grande número de portadores, mas uma baixíssima mobilidade, devido principalmente, ao grande número de defeitos estruturais, que são causados por reações colaterais durante o processo de polimerização, como acoplamentos não ideais, os quais geram reticulações e desordenamento das cadeias poliméricas. As condutividades dos (PICe) estão comparadas com outros materiais na (Fig. 5).

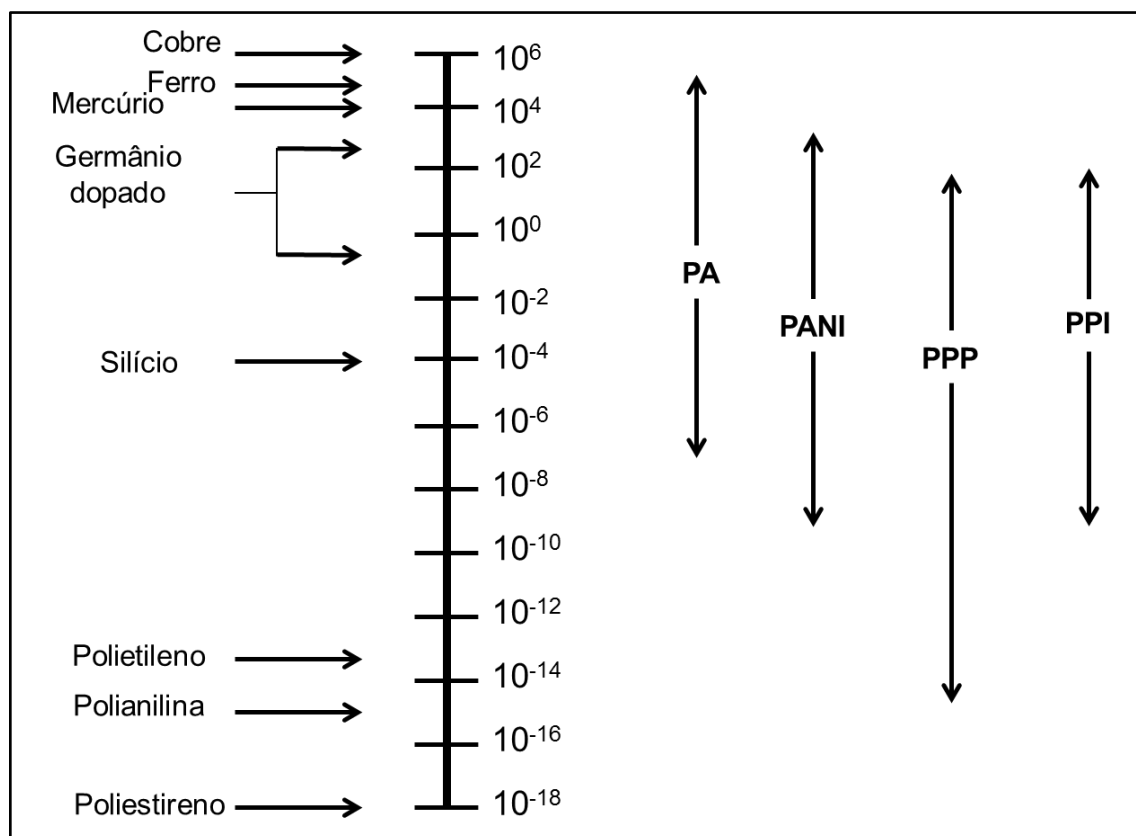


Figura 5. Comparação da condutividade de alguns (PICE) com outros materiais.
 Fonte: MAIA; DE PAOLI; ALVES, 2000, p.207.

2.1.1 Polipirrol

Entre os polímeros intrinsecamente condutores, o polipirrol é especialmente promissor devido a suas excelentes propriedades redox, ópticas e elétricas, além de apresentar boa estabilidade ambiental, síntese relativamente simples e alta condutividade comparada a outros polímeros condutores. Estas características do PPI possibilitam a fabricação de diversos materiais, tais como: dispositivos eletrocromáticos, biosensores, sensores a gás, revestimento antieletrostático, capacitores, baterias, membranas funcionais, entre outros (DE LA PLAZA; IZQUIERDO, 2006; HAKANSSON *et al.*, 2006, ZHENG *et al.*, 2012).

Filmes de polipirrol podem ser facilmente obtidos com a incorporação de ânions como dopante (dopagem tipo-p), através dos métodos de polimerização química e eletroquímica. O polipirrol foi sintetizado pela primeira vez em 1916 por A. Angeli e L. Alessandro, através da oxidação química do pirrol, sendo os oxidantes mais utilizados $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 e vários tipos de sais que contêm íons de metais

de transição, como por exemplo, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{3+} e Mn^{7+} (CHEN *et al.*, 2003; RAHMAN *et al.*, 2012). No entanto, em meados da década de 70 foi realizada a síntese eletroquímica do polipirrol, sendo observada a formação de um precipitado “preto” sob um eletrodo de platina, exposto a uma solução aquosa de pirrol e ácido sulfúrico, com aplicação de um determinado potencial de oxidação (MEDEIROS *et al.*, 2012). De acordo com diferentes estudos, observaram-se melhorias associadas ao uso de diferentes solventes orgânicos e eletrólitos, fazendo da polimerização eletroquímica, o método de síntese mais comumente empregado para obtenção dos (PICE), produzindo filmes de boa qualidade. Os métodos de síntese eletroquímicos, envolvem a incorporação de contra-íons para manter a eletro-neutralidade do sistema durante o processo de eletropolimerização. As propriedades do material, como condutividade, solubilidade, morfologia e eletrocromismo, são fortemente influenciadas pela natureza do contra-íon incorporado como dopante, do solvente e do eletrólito utilizado e da temperatura de síntese, tornando possível a modulação desses parâmetros de acordo com a aplicação desejada (HAKANSSON *et al.*, 2006; MARTINI; DE PAOLI, 2002; SOMANI; RADHAKRISNAN, 2003).

Nos últimos anos, filmes de polipirrol dopados com ânions orgânicos anfifílicos têm sido intensivamente estudados. Alguns autores relatam que a síntese eletroquímica de polipirrol utilizando soluções aquosas contendo um corante dianiônico solúvel em água, como por exemplo, índigo carmim (IC) como agente dopante, permite com que moléculas de IC encontrem-se perpendicularmente entre as cadeias de polipirrol, facilitando o transporte de massa para o polímero devido a um aumento do grau de ordenamento da cadeia polimérica (GIROTTTO, 2000, p.21; LI; DONG, 1993; SONG; PALMORE, 2006). Essas características proporcionam transferência de carga elétrica, de tal maneira que o sistema que contém moléculas de IC permitem uma maior densidade de fotocorrente sob iluminação policromática e um tempo de resposta mais rápido comparado a outros sistemas (ERIAS *et al.*, 2003, GIROTTTO *et al.*, 2002).

A eletropolimerização do PPI (Fig. 6) inicia através da oxidação de um monômero de pirrol, o que leva a formação de um intermediário cátion radical. Na sequência, este cátion radical pode se ligar a outro cátion radical (rota ii – Fig. 6) ou a um monômero (rota i – Fig. 6), onde através de uma transferência de carga ocorre a eliminação de dois prótons, formando um dímero neutro. O dímero neutro se oxida mais facilmente que o monômero e assim é imediatamente convertido em um novo

cátion radical, levando a um aumento da massa molar desse oligômero até a formação do polímero (BRUCE, 1997; DERONZIER; MOUTET, 1996, FERREIRA, 2009, p.13; ZOPPI *et al.* 1993).

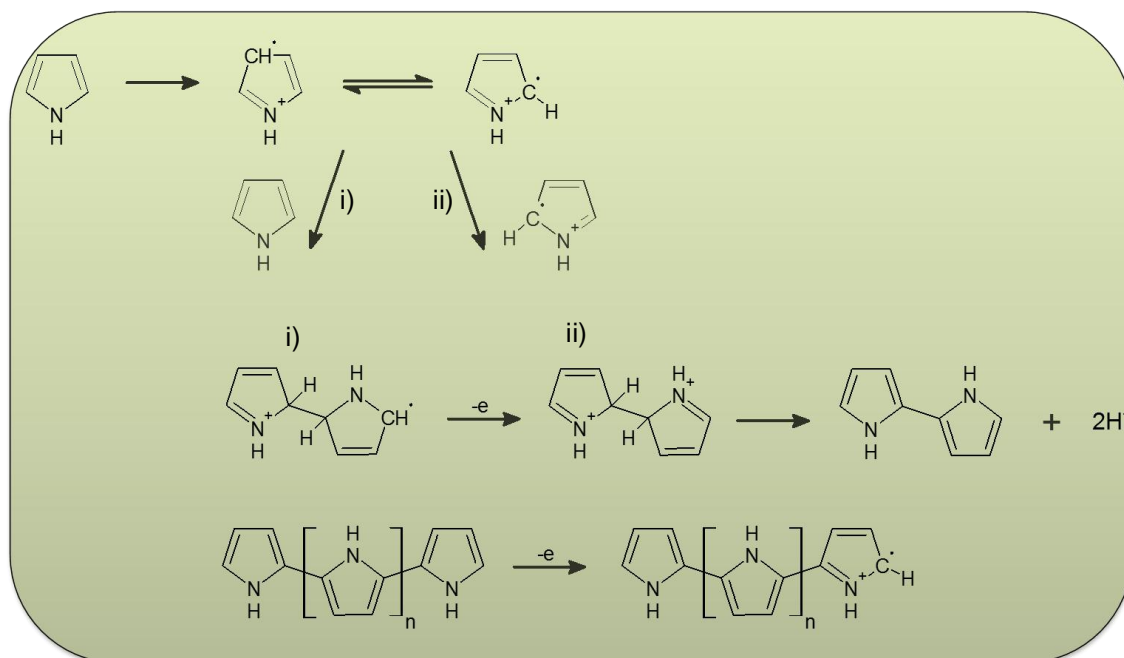


Figura 6. Mecanismo de eletropolimerização do pirrol. Fonte: FERREIRA, 2009, p.14.

A estabilidade do cátion radical do monômero formado é o fator determinante para a obtenção de um polímero com elevado grau de conjugação, podendo ocorrer duas situações críticas: o cátion radical formado ser muito estável e difundir do eletrodo dando origem a oligômeros solúveis, enquanto um cátion radical muito reativo pode sofrer reações colaterais. Para o PPI, o crescimento ideal das cadeias poliméricas consiste em acoplamentos nas posições 2 e 5 dos átomos de carbono do anel pirrólico, onde a conjugação é maximizada. Entretanto, um grande número de acoplamentos pode ocorrer nas posições 3 e 4 do anel, diminuindo a mobilidade dos portadores de carga. Estima-se que cerca de 30 % das ligações C-C entre os anéis pirrólicos não são do tipo ideais. Uma representação dos possíveis defeitos observados no PPI (MAIA; DE PAOLI; ALVES, 2000) estão apresentados na (Fig. 7).

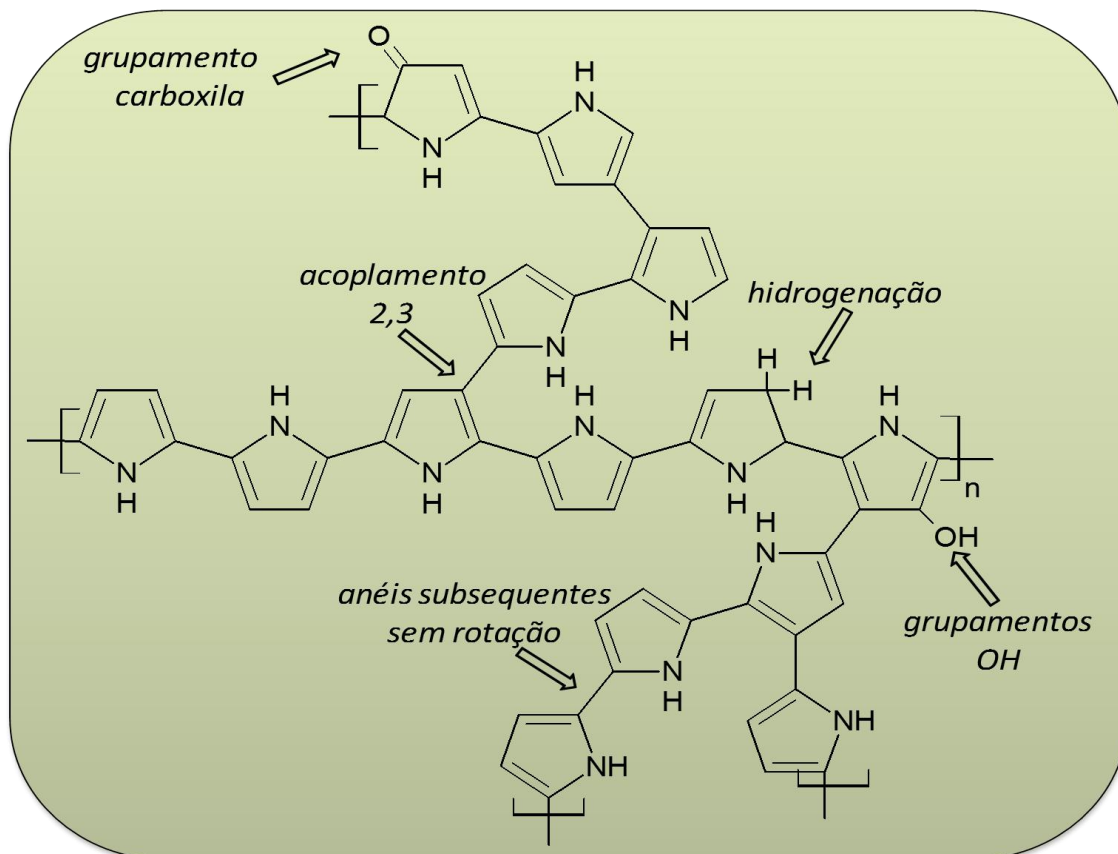


Figura 7. Representação de possíveis defeitos estruturais encontrados no polipirrol.
 Fonte: FERREIRA, 2009, p.11.

A condutividade elétrica do polipirrol envolve o movimento de portadores de carga e/ou elétrons ao longo das cadeias (intramolecular) e saltos “*hopping*” entre as cadeias (intermolecular). Geralmente a resistência ao transporte intramolecular é menor do que a resistência ao salto entre as cadeias. A Fig. 8 representa a evolução da estrutura de bandas para o PPI, em diferentes níveis de oxidação (dopagem) (BRÉDAS; THÉMANS; ANDRÉ, 1983b, BRÉDAS *et al.*, 1984). A energia de *gap* entre as BV e BC no seu estado reduzido é de 3,2eV, o que faz com que o PPI apresente uma condutividade muito baixa. Com a oxidação da cadeia polimérica (em baixo grau de oxidação), ocorre inicialmente a formação de um cátion radical (*polaron*), podendo ser observadas três diferentes bandas de absorção relacionadas a diferentes transições: em 0,7eV possivelmente associada à transição do topo da BV para o estado *polaron* ligante, em 1,4eV podendo ser relacionada com a transição do estado *polaron* ligante para o estado *polaron* antiligante, e em 2,1eV atribuído à transição do *polaron* ligante para o estado *polaron* antiligante. Aumentando-se os níveis de dopagem (maior grau de oxidação), ocorre a formação

de dications *bipolarons*, levando a formação de múltiplos estados diiônicos, responsáveis pelo aumento da condutividade do polipirrol, podendo ser evidenciadas duas bandas de absorção, em 1,0eV e 2,7eV, associadas à existência das bandas *bipolarons* formadas na região de *gap* (BRÉDAS; STREET, 1985).

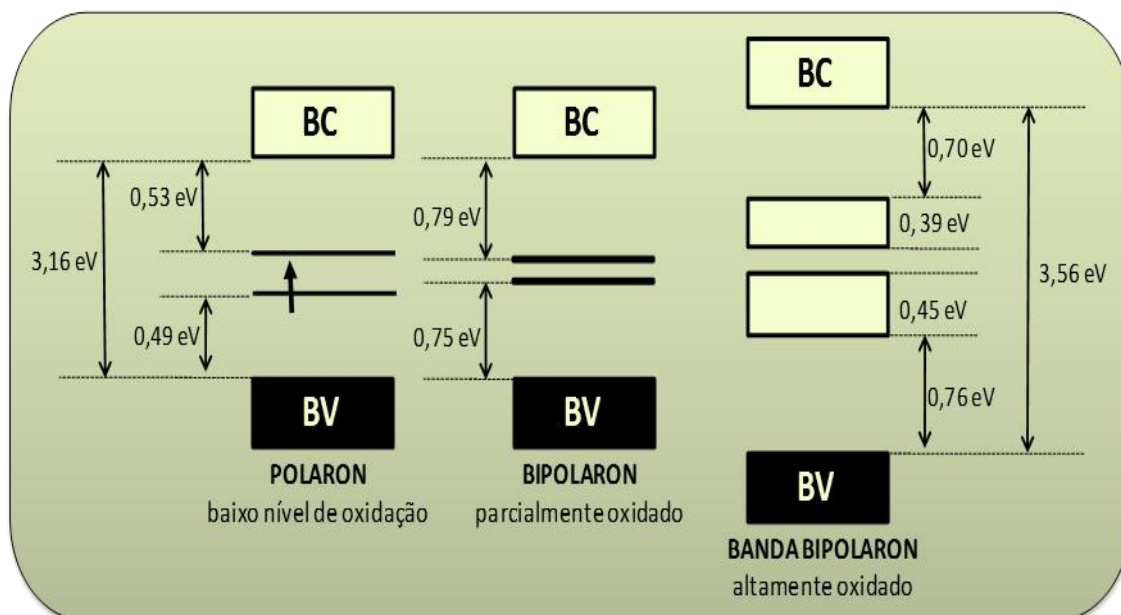


Figura 8. Esquema da evolução da estrutura de bandas para o polipirrol. Fonte: FERREIRA, 2009, p.14.

2.2 Nanocompósitos de Polímeros Condutores e Nanopartículas Metálicas

Os nanocompósitos são materiais muito interessantes, onde busca-se combinar as propriedades que os componentes possuem individualmente para obter um material com propriedades melhoradas, sendo pelo menos um desses componentes obtidos em escala nanométrica.

Nanocompósitos de polímeros intrinsecamente condutores e nanopartículas metálicas (NPM) têm recebido atenção considerável devido às potenciais possibilidades de criar novos materiais, apresentando grande aplicabilidade em diversas áreas de interesse tecnológico e científico, além de apresentarem um forte apelo na área de nanotecnologia, pois através dos métodos eletroquímicos de síntese, pode-se obter de forma simples, nanopartículas metálicas inseridas em filmes finos de polímeros condutores (ALI *et al.*, 2014; GERMAN *et al.*, 2012; ZANARDI *et al.*, 2008). Recentes trabalhos demonstram que as propriedades

ópticas, elétricas e eletroquímicas dos polímeros condutores podem ser melhoradas na presença de nanopartículas metálicas incorporadas à matriz destes polímeros durante os processos de polimerização (ALI *et al.*, 2014; LU *et al.*, 2011; RAPECKI; DONTEN; STOJEK, 2010; SPAIN; KEYES; FORSTER, 2013). Ocorre uma forte interação entre o (PICE) e as (NPM), no caso de polímeros condutores contendo átomos de enxofre na sua estrutura, as interações químicas ocorrem entre os metais (NPAg e NPAu) e o enxofre (Metal-S), como ilustrado na (Fig. 9) para o polímero politiofeno.

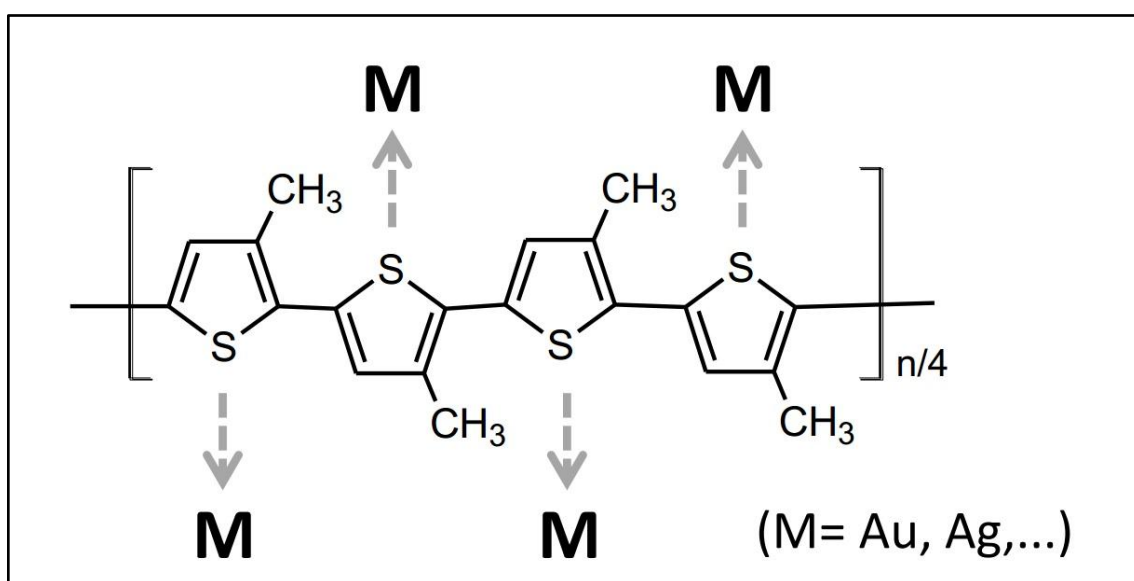


Figura 9. Representação esquemática dos locais de interação entre as nanopartículas metálicas e o polímero politiofeno. Fonte: FERREIRA, 2011, p.10.

As (NPM) apresentam propriedades distintas dos materiais com escala macroscópica, o que as tornam elementos relevantes para diversas aplicações, em particular em biossensores ópticos ou eletroquímicos, eletrocatalise e no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos (BI *et al.*, 2012). Por outro lado, os polímeros intrinsecamente condutores como PPI, PANI, PT e seus derivados, são conhecidos por suas excelentes propriedades elétricas e ópticas, semelhantes aos metais e semicondutores, mantendo ao mesmo tempo a flexibilidade e propriedades associadas aos polímeros convencionais.

Entre os metais nobres, as NPAu são nanomateriais inorgânicos com excelentes propriedades químicas e físicas que dependem do seu tamanho e forma,

exibindo comportamento ferromagnético, atividade catalítica, ressonância de plasmon de superfície a temperatura ambiente, alta condutividade, excelentes propriedades ópticas e biocompatibilidade (CASTAÑEDA *et al.*, 2013; SIIGI *et al.*, 2003; ZHOU *et al.*, 2009).

A primeira síntese de nanopartículas de ouro foi descrita por Faraday (1857) e foi posteriormente desenvolvida por diversos autores (ENUSTUN; TUKEVICH, 1963; KIMLLING *et al.*, 2006; SHIIG *et al.*, 2003; SUPRIYA; CLAUS, 2004, p.620). O sal de ouro em solução é reduzido, utilizando o agente redutor citrato de sódio sob temperatura elevada, formando-se nanopartículas esféricas com diâmetro entre 16 e 150nm. Outros agentes redutores também são utilizados para a obtenção das nanopartículas de ouro, como por exemplo, boroidreto de sódio ou hidrazina (CHEN *et al.*, 2008; DOYEN; BARTIK; BRUYLANTS, 2013; SUPRIYA; CLAUS, 2004, p.619). Algumas informações são importantes para a funcionalização das nanopartículas, como agregação, tamanho, forma e estabilidade das nanopartículas formadas.

Entre os polímeros condutores, o polipirrol como descrito anteriormente, é extensivamente investigado devido a sua alta condutividade, estabilidade ao ar, podendo ter suas propriedades químicas e físicas melhorada através da obtenção de nanocompósitos. Alguns exemplos de nanocompósito já foram relatados, como por exemplo, PPI/Pt (BOSE; RAJESHWAR, 1992), PPI/Ag (LIU; LEE; YANG, 2006), PPI/Pd (CIOFFI *et al.*, 2000) e PPI/Au (HE *et al.*, 2006), sendo atualmente de grande interesse na pesquisa, devido às propriedades únicas de armazenamento de carga e catalíticas das nanopartículas metálicas. Suas aplicações estão apresentadas na (Tab.1).

Tabela 1. Diferentes nanocompósitos de (PPI) e suas aplicações.

Nanocompósitos	Aplicações
PPI/Pt	Materiais eletrocatalizadores, utilizados como eletrodos porosos em processos eletrolíticos industriais
PPI/Ag	Materiais com atividade eletrocatalítica
PPI/Pd	Materiais de detecção, dispositivos em camadas, como sensores de gás ou químicos
PPI/Au	Materiais hidrofóbicos

Os nanocompósitos de PPI e NPAu ganharam muita atenção nos últimos anos, resultando em uma gama de estudos das suas propriedades ópticas, eletroquímicas, morfológicas e estruturais (CHEN *et al.*, 2007; SHI *et al.*, 2013; ZANARDI *et al.*, 2008). Com base nestes estudos, foi possível melhorar a sensibilidade, capacidade catalítica e condutividade dos polímeros condutores revestidos ou sintetizados com nanopartículas metálicas em comparação com o polímero de origem, resultando na obtenção de materiais com elevado potencial de aplicabilidade.

Uma variedade de métodos tem sido explorada para se obter nanocompósitos de PPI e NPAu, onde a maioria das propriedades desejáveis dos nanocompósitos dependem da dispersão das NPAu e das propriedades de superfície. De forma geral, a síntese eletroquímica é um dos métodos mais descritos na literatura para obtenção destes nanocompósitos (CHEN *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2008;), podendo ser realizada por eletrodeposição do polímero condutor a partir de uma solução contendo as NPAu em suspensão. Outro método consiste na preparação *in situ* de NPAu na matriz do polímero, pois os polímeros condutores são matrizes adequadas para fabricação de nanocompósitos com nanopartículas metálicas, pois permitem um fácil fluxo de cargas eletrônicas, durante os processos eletroquímicos, proporcionando amplas possibilidades de aplicações (AN *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2007; NJAGI; ANDREESCU, 2007).

2.3 Materiais Eletrocromicos

O eletrocromismo é definido como uma alteração óptica reversível induzida por uma voltagem externa aplicada ao material (DE PAOLI *et al.*, 1999; THAKUR *et al.*, 2012). Muitas espécies orgânicas e inorgânicas são consideradas eletrocromáticas, pois apresentam estados redox com distintos espectros de absorção UV-Vis. A mudança dos estados redox gera novas ou diferentes bandas na região do visível (ROSSEINSKY; MORTIMER, 2001; ZMIJA; MALACHOWSKI, 2011). A mudança de cor ocorre geralmente entre um estado transparente (claro) e um estado colorido (escuro), ou entre dois estados coloridos. No caso de mais de dois estados redox eletroquimicamente disponíveis, o material eletrocromico pode apresentar várias cores, e ser denominado como polieletrocromico (MORTIMER, 1997, p.147).

Teoricamente, os primeiros exemplos de materiais e dispositivos eletrocromicos foram relatados por Deb *et al.* (1968) quando eles começaram a trabalhar com óxidos de metais amorfos e cristalinos (filmes de WO₃ e MoO₃) na Cyanamid Corporation®. Desde então, muitos outros materiais inorgânicos têm sido intensivamente estudados devido a suas propriedades eletrocromicas, tais como: azul da prússia, óxidos de V, Mo, Nb e Ti (com coloração catódica) e óxidos de Ni, Co e Ir (com coloração anódica) (FERREIRA, *et al.*, 2006). Na Tab. 2 estão apresentados alguns dos diferentes materiais eletrocromicos descritos na literatura juntamente com seus contrastes ópticos.

Tabela 2. Diferentes materiais e seus respectivos contrastes ópticos ($\Delta\%T$).

Material	$\Delta\%T$ (λ nm)
PANI/WO ₃	18,8 (633)
PPI/DS/IC	37 (700)
P(DTTP-co-EDOT) /EDOT	20 (487)

Fonte: (GIROTTI; DE PAOLI, 1998; YIGITSOY *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2011).

Existem três principais classes de materiais eletrocromicos em termos de seus estados ópticos acessíveis eletronicamente. A primeira classe inclui materiais eletrocromicos com pelo menos um estado claro (“transparente”) e um colorido, sendo materiais particularmente úteis para absorção (dispositivo de transmissão). Exemplos típicos desta classe incluem óxidos metálicos e pequenas moléculas orgânicas, como bipyridílio (viológenos), sendo materiais transparentes estáveis no estado dicatiônico, altamente coloridos e excepcionalmente estáveis após redução. Sendo assim, propriedades eletrocromicas são observadas em filmes finos de poliviológenos e viológenos N-substituídos, tais como heptil viológeno (MORTIMER, 1999, p.2972). Recentemente, estudos têm demonstrado melhoras nas propriedades eletrocromicas destes materiais com a obtenção de compósitos, no qual moléculas orgânicas são adsorvidas por nanopartículas mesoporosas de óxidos de metais dopados (ARGUN *et al.*, 2004; MORTIMER; DYER; REYNOLDS 2006). Uma segunda classe consiste em materiais eletrocromicos com dois estados coloridos distintos, nestes materiais falta um estado transmissivo, mas são úteis para aplicação em materiais de exibição, onde diferentes cores são desejadas em

diferentes estados redox, um bom exemplo desta classe é o politiofeno, pois seu estado redox varia de vermelho para azul após oxidação (ARGUN *et al.*, 2004; JOHANSSON *et al.*, 2003). E uma terceira classe inclui o crescente interesse no campo eletrocromático, onde mais de dois estados coloridos são acessíveis de acordo com os estados redox do material. Nesta classe destaca-se a maioria dos polímeros intrinsecamente condutores, pois além do eletrocromismo, são versáteis para obtenção de blendas, compósitos, laminados e copolímeros (ARGUN *et al.*, 2004; MORTIMER, 1999, p. 2976). Adicionalmente, os polímeros conjugados são uma classe de materiais que ganharam popularidade devido à sua facilidade de processamento, tempo de resposta rápido, altos contrastes ópticos e a capacidade de modificar sua estrutura para criar materiais eletrocromáticos multicoloridos.

A propriedade eletrocromica em (PICE) ocorre como consequência do processo de dopagem (oxidação), que leva à formação de novos estados eletrônicos intermediários na região do *gap* de energia, denominados *polarons* e *bipolarons* (descritos na seção 2.1). As transições eletrônicas envolvendo estes estados são a principal razão para as mudanças nas propriedades ópticas, e quando acompanhadas de mudanças de coloração do material, devido à aplicação de uma voltagem externa, caracterizam o efeito eletrocromico desses materiais. Os (PICE) também podem ser obtidos através da dopagem com a inserção de cátions (*dopagem tipo-n*), no entanto as formas n-dopadas são menos estáveis do que as formas p-dopadas, no que diz respeito às propriedades eletrocromicas, havendo poucos relatos na literatura sobre eletrocromismo de polímeros condutores na forma n-dopada (ARGUN *et al.*, 2004; JOHANSSON *et al.*, 2003). Muitos aspectos são importantes no desenvolvimento de materiais eletrocromicos, em que destacamos o uso de corantes como contra-íon (dopante), métodos de síntese e temperatura de deposição (FEI; LIN; PALMORE, 2008; GIROTTO; DE PAOLI, 1998).

Após a síntese dos (PICE), a banda de absorção correspondente às energias de transição desloca em direção a energias mais baixas. Este deslocamento é, portanto, o contraste óptico (diferença em transmitância entre os estados oxidado e reduzido), depende da E_{gap} do polímero no estado reduzido (não dopado). Polímeros com E_{gap} aproximadamente entre 1,5 e 2eV são altamente absorventes na forma reduzida (não dopada), porém a absorção é relativamente fraca na região do visível na forma oxidada (dopado). Polímeros com E_{gap} maior que 3eV são levemente coloridos ou transparentes na forma reduzida e altamente absorventes na região do visível na forma

oxidada. O polipirrol especialmente possui E_{gap} na forma reduzida (não dopada) de 3,2eV, tendo uma coloração amarela na forma reduzida e azul escuro na forma oxidada (BRÉDAS; STREET, 1985; GIROTTO, 2000, p.7).

Existem três principais estratégias para o controle das propriedades eletrocromicas de (PICE) através da mudança da energia de *gap* do polímero, que está diretamente relacionada com as energias relativas (HOMO e LUMO): i) substituição das unidades de repetições do polímero (monômeros), pois para polímeros condutores, o processo de dopagem modifica a estrutura eletrônica do polímero, produzindo novos estados eletrônicos na região da energia de *gap* causando alterações na coloração. Isto tem sido um dos principais estudos, controlar suas cores pela cadeia principal com a inserção de grupos radicais e copolimerização, conduzindo a uma combinação interessante das propriedades (YIGITSOY *et al.*, 2007). Estes substituintes podem determinar o comprimento de conjugação e a densidade de elétrons da estrutura dos polímeros, além do efeito estérico, podendo as propriedades eletrocromicas dos materiais serem controladas. ii) Uma segunda forma é copolimerização de monômeros distintos ou homopolimerização dos monômeros híbridos contendo várias unidades distintas, podendo levar a interessantes combinações das propriedades observadas nos homopolímeros correspondentes. Estudos relatam que a cor da base de copolímeros de tiofeno e de derivados de pirrol, podem ser controladas alterando a proporção dos respectivos monômeros. iii) Misturas, blendas, laminados e compósitos oferecem um terceiro método, semelhante aos copolímeros, para que a combinação das propriedades eletrocromicas de vários sistemas produza materiais com propriedades melhoradas (KANG *et al.*, 2007; ZOTTI; VERCELLI; BERLINA, 2008).

Desde a descoberta do fenômeno eletrocromismo, materiais eletrocromicos têm sido amplamente estudados visando diversas aplicações tecnológicas, tais como: apresentação de informações e armazenamento (etiquetas de preços reutilizáveis, tiras eletrocromicas utilizadas como indicadores do estado da carga de baterias, dispositivos para o monitoramento de alimentos congelados), óculos de proteção, materiais de camuflagem, dispositivos eletrocromicos (DEC) utilizados na indústria arquitetônica como a janela inteligente (no qual ocorre o controle da passagem de luz ou calor para ambientes fechados, com o formato de uma janela comum) e na indústria automotiva, como os espelhos retrovisores e viseiras

(ARGUN *et al.*, 2004; THAKUR *et al.*, 2012). De uma forma geral, os aspectos funcionais dos DEC estão relacionados com a redução de luz e controle de temperatura para o conforto térmico e visual (GRANQUIST, 2005, p.2908).

A tecnologia de montagem de dispositivos eletrocromáticos com base em materiais inorgânicos tem sido extensivamente estudada nos últimos anos, obtendo-se resultados satisfatórios. No entanto, o crescente interesse na utilização de polímeros condutores para montagem de dispositivos, está relacionado com menores custos de produção e melhores propriedades eletrocromáticas, pois possuem um número grande de vantagens específicas como: bom tempo de memória óptica em circuito aberto (boa estabilidade), maior ângulo de visão, altos valores de contraste óptico com contínua variação de transmitância, estabilidade UV, funcionamento em larga faixa de temperatura, além de permitir a obtenção de dispositivos flexíveis.

2.3.1 Dispositivos Eletrocromáticos

Um dispositivo eletrocromático é essencialmente uma bateria recarregável em que o eletrodo eletrocromático (vidros condutores transparentes recobertos com material eletrocromático) é separado do contra-eletrodo por um eletrólito líquido, polimérico ou sólido. As alterações de cor ocorrem através da aplicação de determinados potenciais de carga e descarga na cela eletroquímica (ARGUN *et al.*, 2004; SOMANI; RADHAKRISNAN, 2003).

Atualmente, a pesquisa nesta área é principalmente direcionada para obtenção de dispositivos eletrocromáticos, utilizando eletrólitos poliméricos, pois possibilitam maiores aplicações tecnológicas, evitando a evaporação e vazamento do solvente, apresentando uma maior durabilidade, além de permitir a confecção de dispositivos eletrocromáticos flexíveis, diferentemente do caso quando se utiliza eletrólitos que contêm óxidos (MACHADO, 2001, p. 4; THAKUR *et al.*, 2012).

Existem basicamente dois tipos de dispositivos eletrocromáticos; os de transmissão de luz ou calor (janelas inteligentes ou eletrocromáticas) e os de reflexão da luz (display) (GIROTTI, 2000, p.5; MORTIMER; DYER; REYNOLDS, 2006), ilustrados na (Fig. 10).

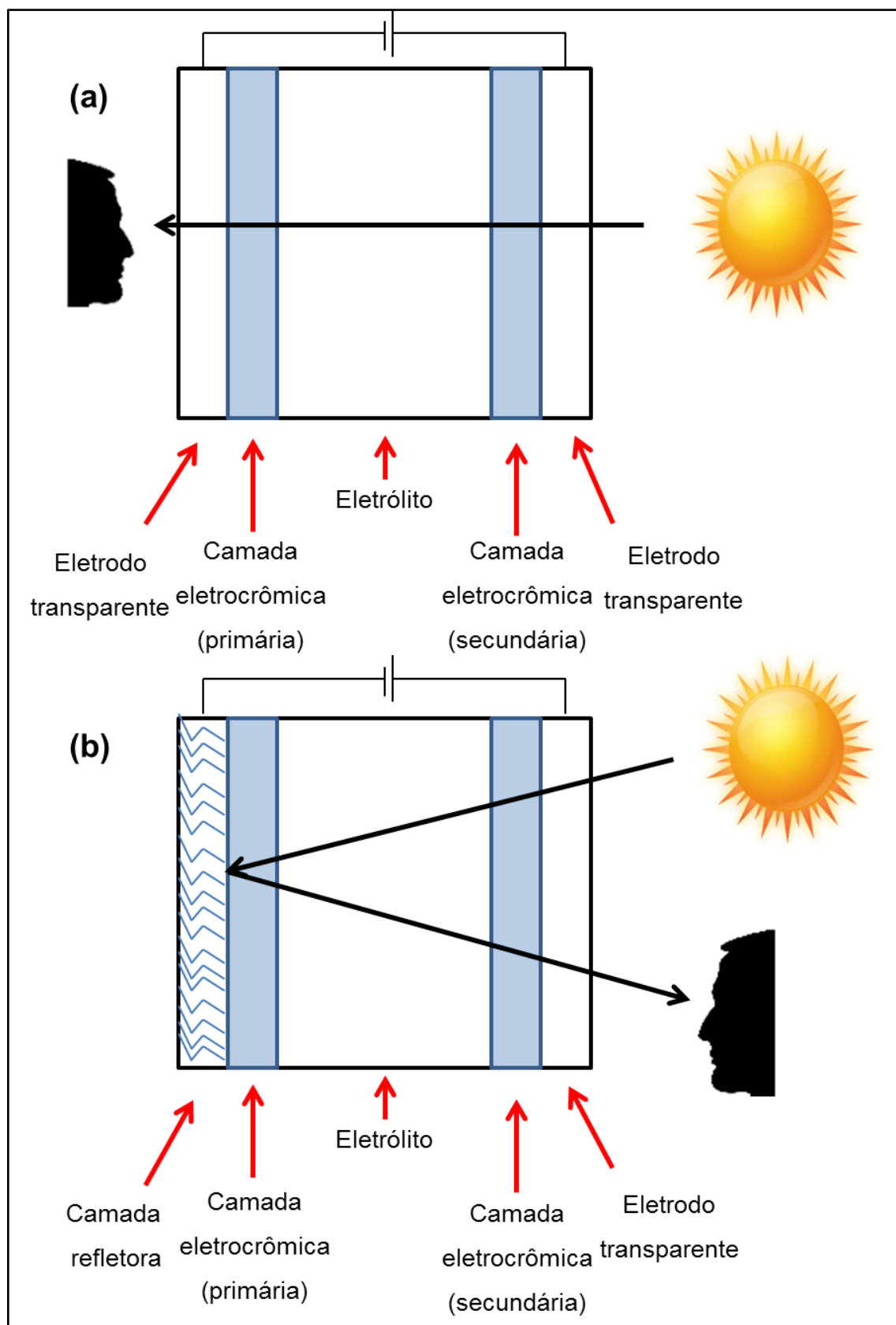


Figura 10. Exemplos de dispositivos eletrocrômicos; (a) transmissivo e (b) reflexivo.

Adaptado de: GIROTTI, 2000, p.6.

Os dispositivos eletrocromicos são construídos com no mínimo cinco diferentes componentes, sendo a parte central um condutor de íons (eletrólito), que pode ser líquido ou sólido, como por exemplo, perclorato de lítio (LiClO_4) dissolvido em acetonitrila. Normalmente, são utilizados dois materiais eletrocromicos complementares; a camada eletrocromica primária (eletrodo de trabalho) e a camada eletrocromica secundária (contra-eletrodo). Enquanto o eletrodo da camada eletrônica primária, por exemplo, em um processo de oxidação está na forma colorida (escura) com aplicação de um determinado potencial, o eletrodo da camada eletrônica secundária também deve estar na forma colorida (escura). No entanto neste eletrodo ocorre um processo de redução com aplicação deste mesmo potencial, ou seja, é feito um sanduíche com um material de coloração anódica (colorido no estado oxidado) e outro possuindo coloração catódica (colorido no estado reduzido), separados por um eletrólito (GRANQUIST, 2005, p.2907).

Algumas informações sobre o método de preparação e espessuras dos materiais eletrocromicos, assim como o eletrólito a ser utilizado, são importantes para obtenção dos dispositivos. No caso de polímeros condutores, as áreas eletroativas são de aproximadamente 2cm^2 , devido à falta de tecnologia de deposição eficiente sobre uma área maior (MACHADO, 2001, p.5).

O estudo das propriedades eletrocromicas dos polímeros intrinsecamente condutores, utilizados para aplicação em dispositivos eletrocromicos, são realizadas através de análises espectroeletroquímicas *in situ*, associando análises de voltametria cíclica, cronoamperometria ou coulometria à espectroscopia UV-Vis, utilizando uma cela eletroquímica contendo três eletrodos sob o controle de um potenciostato/galvanostato. Esta caracterização permite o estudo de propriedades, tais como:

- **Contraste óptico ($\Delta T\%$):** é o quanto varia a transmitância do filme, ou seja, a variação de transmitância entre o estado reduzido e o estado oxidado, devendo possuir o valor máximo possível.
- **Eficiência eletrocromica (η , cm^2C^{-1}):** é a carga necessária que deve ser injetada para que o material altere sua coloração, devendo ser a menor possível para que se obtenha altos valores de eficiência.
- **Tempo de reposta (τ):** é o tempo necessário para que o material mude sua coloração em função de um potencial aplicado.

- **Estabilidade:** está relacionada com o tempo em que o material mantém suas propriedades iniciais, como a transmitância ao longo dos ciclos de carga/descarga.
- **Memória óptica (MO):** é o tempo no qual o material mantém sua coloração após a aplicação de um determinado potencial, em circuito aberto.

Os polímeros intrinsecamente condutores possuem boas características ópticas, eletroquímicas e eletrocromáticas, demonstrando-se promissores para aplicações em dispositivos eletrocromáticos.

Capítulo 3

3. METODOLOGIA

Neste trabalho, foi realizada a síntese eletroquímica de nanocompósitos de nanopartículas de ouro com polipirrol dopado com o corante Índigo-5-5'-ácido dissulfônico (índigo carmim). Para efeito de comparação também foi sintetizado filme de polipirrol utilizando como dopante o contra-íon perclorato de lítio, assim como apenas índigo carmim. Primeiramente, determinou-se a melhor concentração de índigo carmim a ser utilizada na síntese, através do método de cronopotenciometria. Posteriormente, foram sintetizados filmes de nanocompósitos utilizando diferentes métodos eletroquímicos e soluções eletrolíticas, possibilitando a determinação dos melhores parâmetros de síntese, e por fim estudou-se o efeito da temperatura na síntese dos filmes de nanocompósitos, sendo estes materiais caracterizados frente a suas propriedades ópticas, eletroquímicas, morfológicas, estruturais e eletrocromáticas.

Cabe ressaltar que as análises morfológicas e estruturais foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Porto Alegre.

3.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho estão organizados na Tab. 3, juntamente com a respectiva pureza, marca e forma como foram utilizados.

Tabela 3. Reagentes utilizados.

Reagente	Pureza (%)	Marca	Utilizado
Pirrol	98	Sigma-Aldrich	Destilado
Índigo Carmim	85	Sigma-Aldrich	Como recebido
Ácido Tetracoloro Aurato Triidratado	99,9	Sigma-Aldrich	Como recebido
Citrato de Sódio	99	Sigma-Aldrich	Como recebido
Cloreto de Potássio	99	Sigma-Aldrich	Como recebido
Perclorato de Lítio	95	Vetec	Como recebido
Água ultrapura	99,9	Milli-Q	Como recebido

O pirrol foi previamente destilado para o preparo das soluções de síntese, conforme arranjo ilustrado na Fig. 11, onde utilizou-se uma bomba de recirculação durante o processo. O pirrol destilado foi armazenado sob atmosfera de nitrogênio em ambiente refrigerado a ca. 4°C.

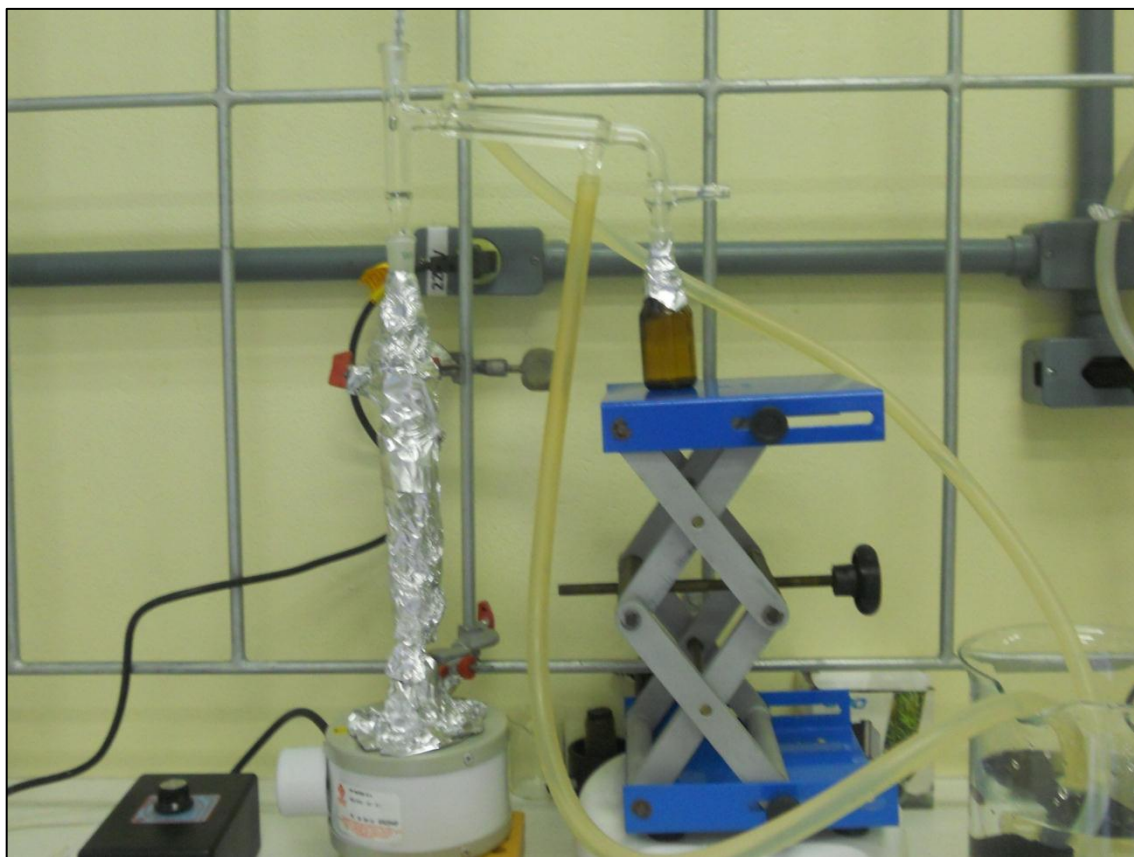


Figura 11. Esquema experimental para destilação de pirrol.

3.2 Instrumentação

Para a síntese dos filmes e investigações eletroquímicas (descritos em 3.4 e 3.5), foi utilizada uma cela eletroquímica contendo três eletrodos conectados a um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo 302N (Fig. 12a e b). Para a termostatização da cela durante as sínteses realizadas a 10°C (Fig. 13a e b), utilizou-se um banho termostático SBS, para o controle da temperatura.

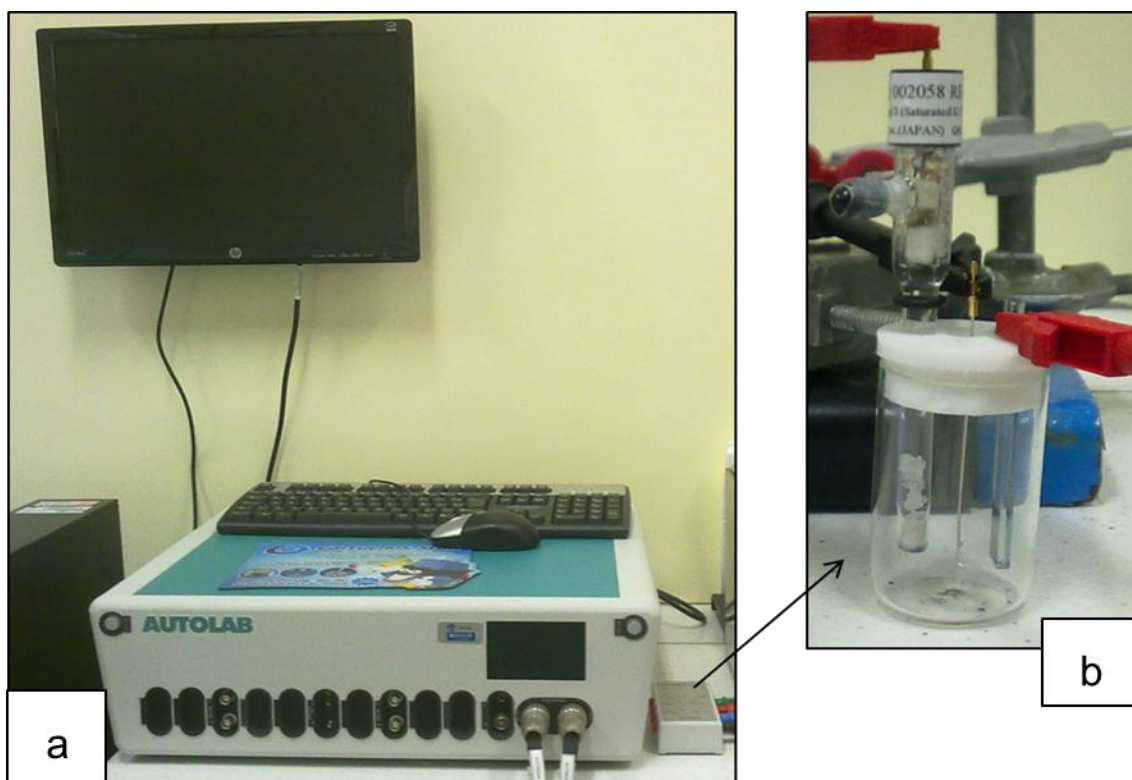


Figura 12. (a) Potenciostato/Galvanostato (AUTOLAB – 302N), e (b) cela eletroquímica contendo três eletrodos, conectados ao potenciostato.

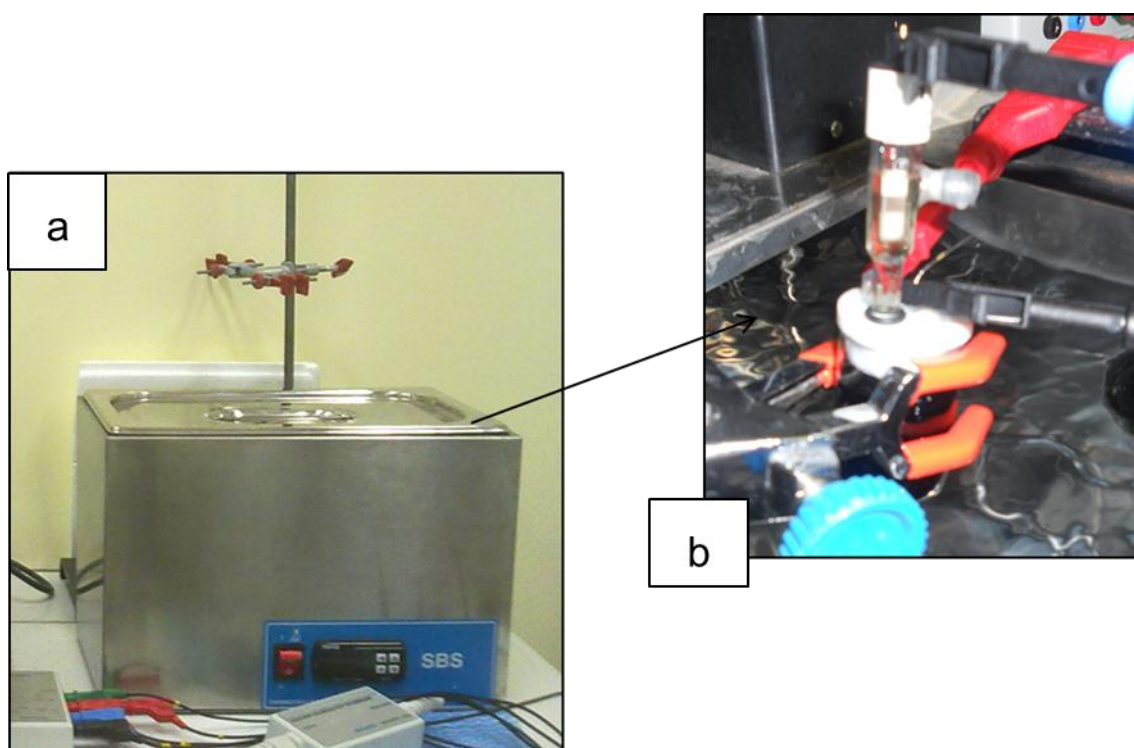


Figura 13. (a) Banho termostático SBS para o controle da temperatura de síntese. (b) Cella eletroquímica imersa no banho termostático.

Medidas de espectroscopia no ultravioleta/visível (UV-Vis) foram realizadas através de um espectrofotômetro PerkinElmer, modelo Lambda 25, utilizando cubetas de quartzo.

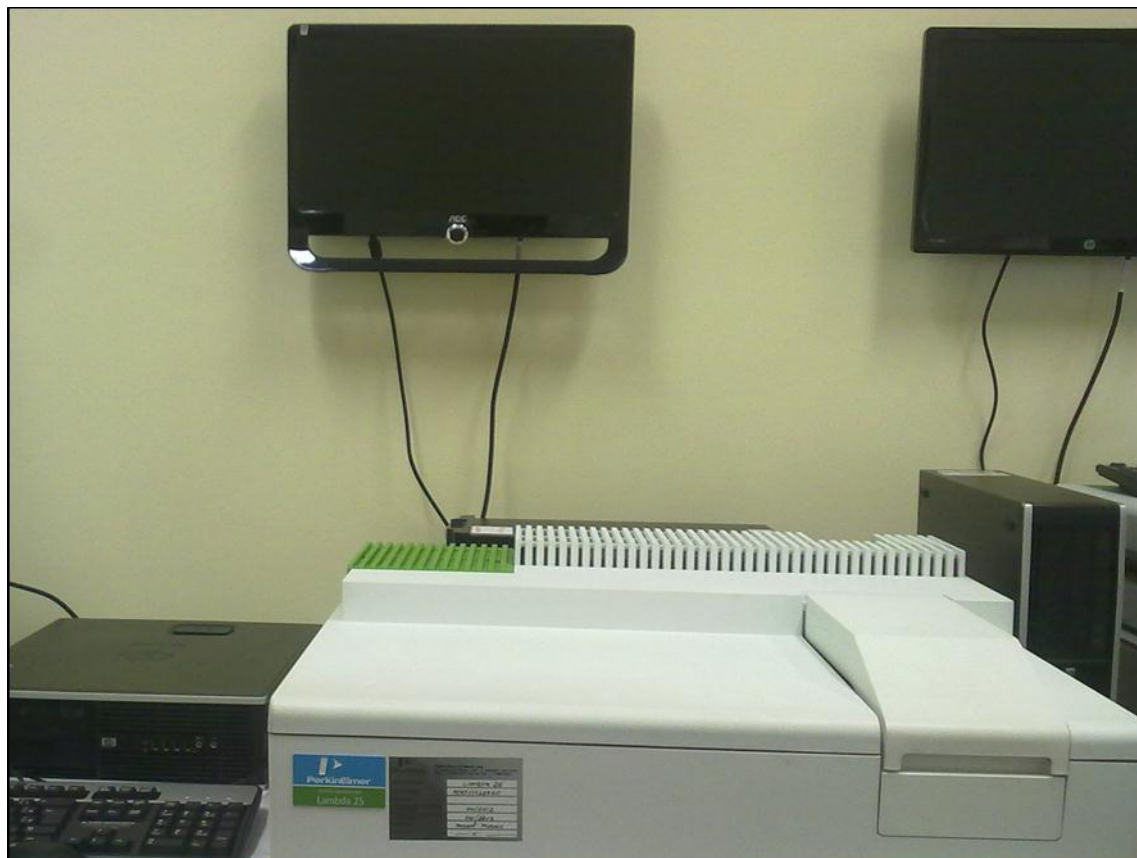


Figura 14. Espectrofotômetro UV-Vis PerkinElmer-Lambda 25, utilizado durante as caracterizações ópticas e espectroeletroquímicas *in situ*.

A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia no infravermelho, utilizando um espectrofotômetro FTIR-ATR (*Fourier Transform Infrared –Attenuated Total Reflectance*) Bruker, modelo Alpha-P (IQ-UFRGS). As amostras na forma de pó foram colocadas sobre o cristal de diamante para aquisição dos espectros.



Figura 15. Espectrofotômetro FTIR-ATR Bruker-Alpha-P, utilizado para a caracterização estrutural dos filmes.

Para a caracterização morfológica foram obtidas imagens através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) modelo EVO50-Carl Zeiss AG (CNANO-UFRGS), com uma tensão de aceleração de 15kV. Foi depositada uma camada de carbono sobre os filmes poliméricos, sendo posteriormente presos em *stubs* utilizando fita de carbono (Fig. 16a e b).

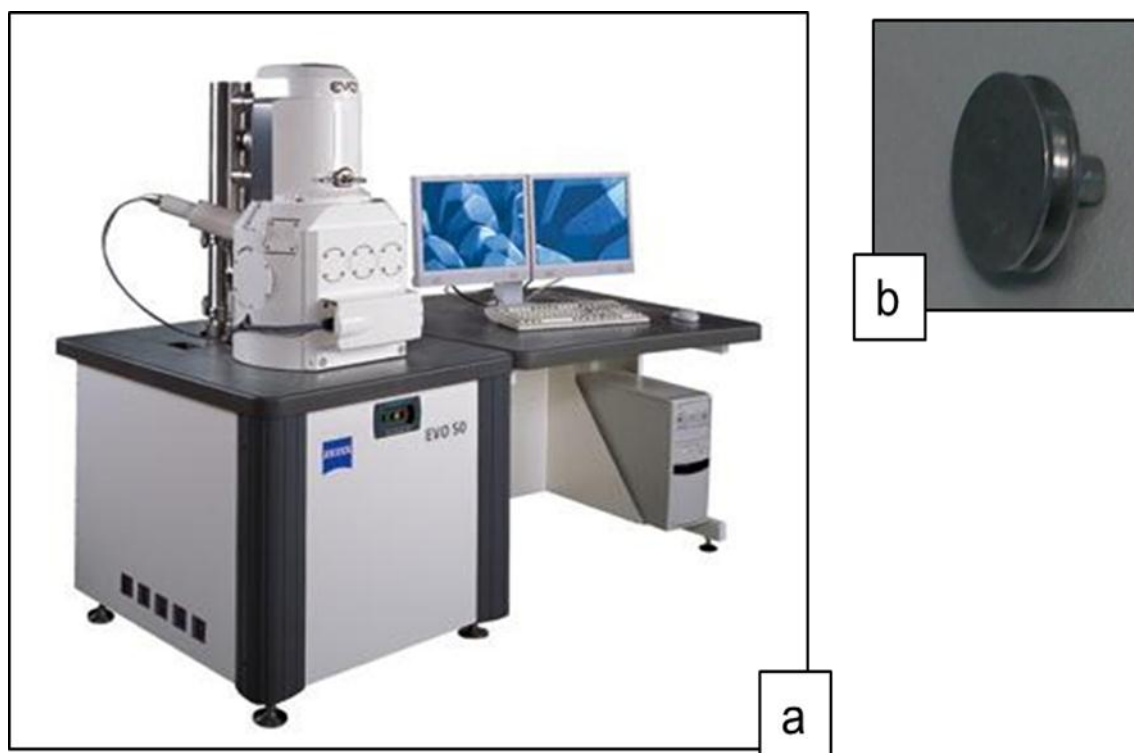


Figura 16. (a) Microscópio Eletrônico de Varredura EVO50-Carl Zeiss. (b) *Stubs* utilizados no porta-amostra.

A caracterização eletrocrômica foi realizada através de medidas espectroeletroquímicas *in situ*, utilizando uma cubeta de quartzo como cela eletroquímica (Fig. 17), contendo três eletrodos conectados a um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo 302N (Fig. 12) e a um espectrofotômetro (UV-Vis) PerkinElmer, modelo Lambda 25 (Fig. 13).

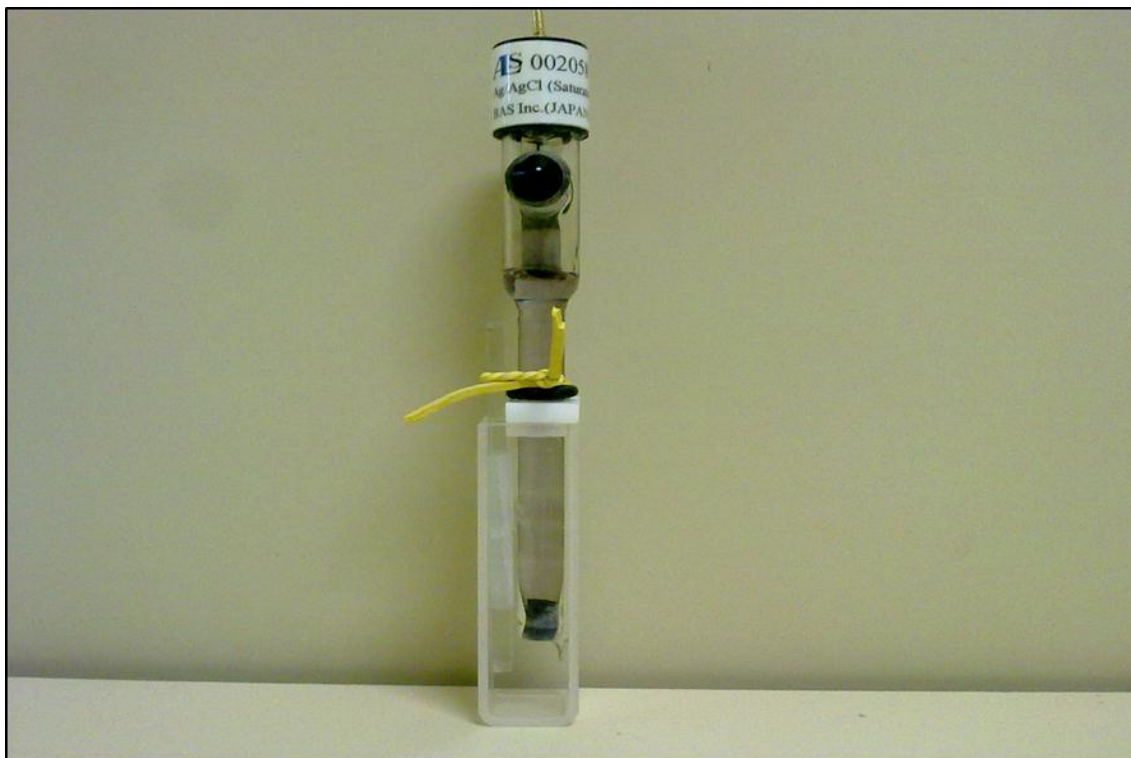


Figura 17. Cubeta de quartzo utilizada como cela eletroquímica durante as medidas de espectroeletroquímica *in situ*.

3.3 Limpeza dos materiais utilizados

As vidrarias utilizadas e outros materiais comuns de laboratório foram lavados com detergente comercial, seguido de água ultra-pura e posteriormente, etanol.

Os eletrodos de trabalho utilizados nas sínteses foram previamente limpos, utilizando primeiramente uma solução aquosa de detergente comercial e colocados em banho de ultrassom por 15min, em seguida os eletrodos foram imersos em acetona, e logo após em etanol, sendo novamente colocados em banho de ultrassom por 15min. Antes de cada uma destas etapas, os filmes foram enxaguados com água ultra-pura, e por fim, foram secos em estufa a 90°C.

3.4 Sínteses dos Filmes Poliméricos

Os filmes foram eletropolimerizados (Fig. 18a e b), utilizando um eletrodo de referência ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$) (sat), marca ALS, com diâmetro de 0,4cm, e um contra-eletrodo consistindo de um fio de platina, Degussa S. A., junto a uma placa de platina de $0,9 \times 1,3\text{cm}^2$, Platilab Ltda, ambos com 99,9 % de pureza. O eletrodo de

trabalho consistiu em vidro recoberto com um filme fino de óxido de estanho dopado com flúor (SnO_2 : F, FTO-vidro), (Solaronix), cortado de forma retangular (5 cm x 1 cm), com resistência de $15\Omega.\text{cm}^{-2}$ e espessura total de 2,2mm, sendo os filmes sintetizados sobre uma área delimitada de 1cm^2 . A temperatura de síntese foi controlada em temperatura ambiente (ca. 25°C) e 10°C , utilizando um banho termostático. Para fins de comparação, também foram sintetizados filmes de PPI ($0,1\text{mol.L}^{-1}$) dopado com perclorato de lítio (LiClO_4) ($0,1\text{mol.L}^{-1}$).

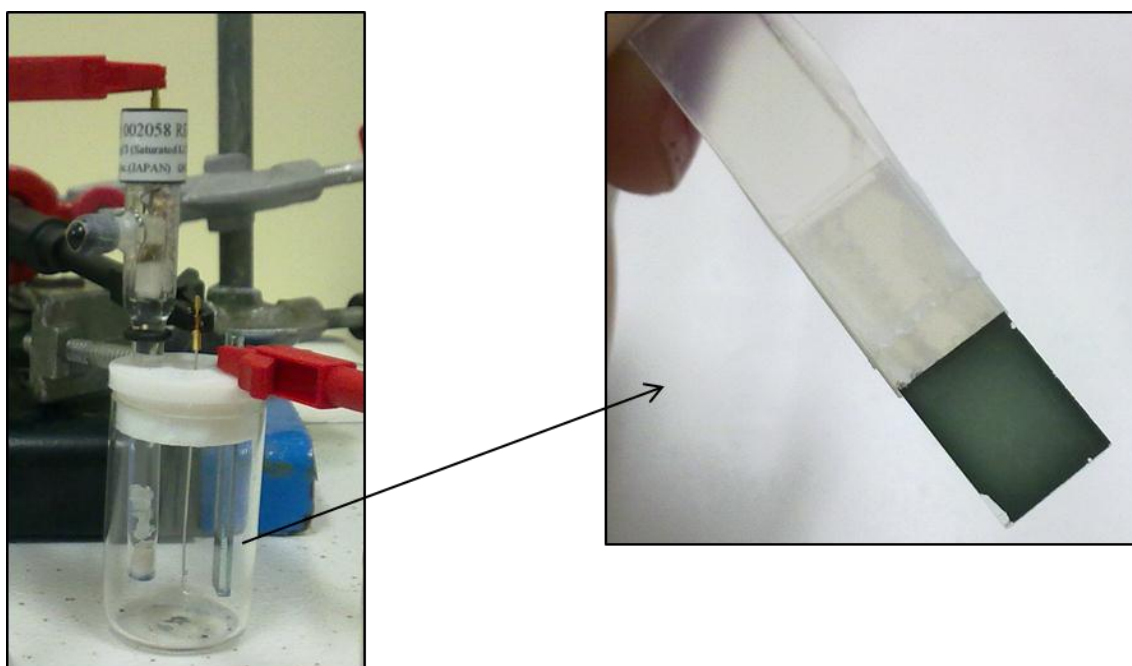


Figura 18. (a) Cella eletroquímica utilizada durante a síntese dos filmes poliméricos.
(b) Imagem do filme de polipirrol eletropolimerizado sobre área delimitada de 1cm^2 em FTO-vidro.

3.4.1 Sínteses dos Filmes de Polipirrol Dopado com Índigo Carmim (PPI/IC)

Primeiramente, foram realizadas sínteses dos filmes de polipirrol dopado com o corante IC, onde alguns parâmetros como tempo e concentração de dopante foram variados. Para o estudo destes fatores, as eletropolimerizações foram realizadas a temperatura ambiente (ca. 25°C), através do método de cronopotenciometria, com uma corrente de $0,4\text{mA}$ durante 300 e 600s, utilizando soluções aquosas contendo Pi ($0,1\text{mol.L}^{-1}$) e diferentes concentrações do corante IC ($0,002$; $0,005$ e $0,01\text{mol.L}^{-1}$) (GIROTTTO *et al.*, 2002). Estas sínteses foram realizadas

para que fosse possível a determinação da melhor concentração de IC a ser utilizada nas sínteses posteriormente.

3.4.2 Sínteses dos Filmes de Nanocompósitos de Polipirrol Dopado com Índigo Carmim e Nanopartículas de Ouro

Para determinação dos parâmetros de síntese, os nanocompósitos foram obtidos utilizando diferentes métodos eletroquímicos, assim como diferentes soluções eletrolíticas (CHEN, 2007, 2008; SINGH; JAIN; SINGLA, 2013) (ver seções 3.4.2.1 e 3.4.2.2).

3.4.2.1 Sínteses dos filmes de Nanocompósito Utilizando Diferentes Métodos Eletroquímicos

Para a determinação do método de síntese dos filmes de nanocompósitos, foram realizadas eletropolimerizações a temperatura ambiente (ca. 25°C) através do método de cronopotenciometria, com uma corrente de 0,4mA durante 300s, e pelo método de voltametria cíclica (VC), (faixa de potencial entre - 0,3 e 1,3V por 3 ciclos com velocidade de 30mV.s⁻¹), utilizando uma solução aquosa de Pi (0,1mol.L⁻¹), IC (0,005mol.L⁻¹) e H₂AuCl₄.3H₂O (0,001mol.L⁻¹). Estes métodos foram escolhidos por terem sido previamente aplicados na obtenção de nanocompósitos de ouro com PPI (ALI *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2007).

3.4.2.2 Sínteses dos Filmes de Nanocompósito Utilizando Diferentes Eletrólitos

Após a determinação do método de síntese para os filmes nanocompósitos, os filmes foram eletropolimerizados através do método de voltametria cíclica (procedimento descrito na seção 3.4.2.1). No entanto, foram testadas duas soluções eletrolíticas diferentes, sendo soluções aquosas de Pi (0,1mol.L⁻¹), IC (0,005mol.L⁻¹) e i) H₂AuCl₄.3H₂O (0,001mol.L⁻¹) ou ii) NPAu (ca. 4,6nmol.L⁻¹, cálculo descrito em 3.4.2.3).

3.4.2.3 Síntese das Nanopartículas de Ouro

As NPAu foram obtidas através da redução do HAuCl_4 utilizando como agente redutor e estabilizante citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) (PATUNGWASA; HODAR, 2008; DA SILVA, 2013, p.41; DA SILVA *et al.*, 2014). Em um balão de 250mL, adicionou-se 100mL de água ultrapura, 10 μL do sal de ouro $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em HCl 30% e 2,5mL de solução aquosa de citrato de sódio 1,5% (m/v). O sistema apresentado na Fig. 19, foi submetido ao aquecimento a ca. 120°C, em banho de silicone, e mantido em refluxo sob agitação constante até a mudança da coloração da solução de incolor para vermelho, obtendo-se assim as NPAu (Fig. 20). Uma bomba de água foi utilizada para auxiliar a circulação de água no sistema de refluxo.



Figura 19. Arranjo experimental para síntese das nanopartículas de ouro. Fonte: DA SILVA, p.41.



Figura 20. Solução coloidal das nanopartículas de ouro sintetizadas. Em detalhe: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanopartículas de ouro formadas. Fonte: DA SILVA, p.41.

Com o objetivo de obter uma solução mais concentrada de NPAu, a solução foi centrifugada utilizando-se uma centrífuga (Eppendorf MiniSpin) durante 30 minutos com rotação de 12000rpm. O sobrenadante foi descartado logo após a centrifugação.

A concentração molar de NPAu formadas na solução de síntese, pode ser estimada através das equações 2 e 3, assumindo que a redução do Au (III) seja 100% completa (LIU *et al.*, 2007). Primeiramente, deve-se calcular o número médio de átomos de ouro por nanopartícula (N), que pode ser feito através da equação 2, onde se assumiu um formato esférico para as nanopartículas (em detalhe na Fig. 20).

$$N = \frac{\pi}{6} \cdot \frac{\rho D^3}{M}$$

(Equação 2)

Onde: (ρ) é a densidade do ouro ($19,3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para uma estrutura cristalina fcc), (M) é a massa molar do ouro ($197\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e (D , nm) é o diâmetro médio das nanopartículas de ouro.

Após determinado o número médio de átomos de ouro por nano esfera N , pode-se calcular a concentração molar (C) das nanopartículas de ouro formadas em solução, utilizando a equação 3:

$$C = \frac{N_{total}}{N \cdot V \cdot N_A}$$

(Equação 3)

Onde, (N_{total}) equivale à quantidade inicial de sal de ouro que foi adicionada à reação, (V) é o volume da reação em litros e (N_A) é a constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$). Assumindo que a redução do HAuCl_4 (III) para átomos de ouro foi 100% completa, a concentração molar das nanopartículas de ouro formadas na solução de síntese pode ser estimada como $4,6 \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.4.3 Síntese do Filme de Nanocompósito de (PPI/IC/ HAuCl_4) em diferentes temperaturas

O filme de nanocompósito foi eletropolimerizado através do método de voltametria cíclica, de acordo com o procedimento descrito na (seção 3.4.2.1), a temperatura ambiente (ca. 25°C) e a 10°C , com uma solução aquosa de Pi ($0,1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), IC ($0,005 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e HAuCl_4 ($0,001 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Para fins de comparação, também foram sintetizados filmes de Pi ($0,1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) com IC ($0,005 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

3.5 Caracterização dos Filmes Poliméricos

Os filmes poliméricos de PPI sintetizados neste trabalho foram caracterizados frente às suas propriedades ópticas, estruturais, morfológicas, eletroquímicas e eletrocromáticas, de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

3.5.1 Caracterização Óptica

Os filmes foram caracterizados opticamente em meio de solução KCl 0,1mol.L⁻¹ por espectroscopia UV-Vis, obtendo-se espectros de absorção na faixa de varredura entre 350 a 800nm.

3.5.2 Caracterização Estrutural

Os filmes foram sintetizados pelo método de voltametria cíclica (faixa de potencial entre - 0,3 e 1,3V, com velocidade de varredura de 30mV.s⁻¹, durante 100 ciclos), utilizando como eletrodo de trabalho uma placa de platina de 0,8 x 1,3 cm². Estes filmes foram sintetizados com um número de ciclos maior para que fosse possível a raspagem das amostras, sendo caracterizado através de espectroscopia no infravermelho (FTIR - ATR).

3.5.3 Caracterização Morfológica

Para o estudo da morfologia dos filmes, obteve-se imagens de MEV dos filmes sintetizados em diferentes temperaturas, pelo método de voltametria cíclica, (faixa de potencial entre - 0,3 e 1,3V por 3 ciclos com velocidade de 30mV.s⁻¹). Previamente às análises, foi depositada uma camada de carbono sobre os filmes poliméricos e as imagens foram adquiridas com uma tensão de aceleração de 15kV.

3.5.4 Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada para os filmes sintetizados a 10°C pelo método de voltametria cíclica, utilizando como eletrólito uma solução de KCl 0,1mol.L⁻¹, (faixa de potencial entre - 1,0 e 1,0V por 6 ciclos com velocidade de varredura de 50mV.s⁻¹).

3.5.5 Caracterização Eletrocromica

A caracterização eletrocromica dos filmes foi realizada através de análises espectroeletroquímicas *in situ* visando o estudo de suas propriedades como: contraste óptico, eficiência, estabilidade, tempo de resposta e memória óptica.

Estas análises foram realizadas através do método de cronoamperometria, aplicando 0,4V como potencial de oxidação e - 0,6V como potencial de redução, e simultaneamente, através de análises de espectroscopia UV-Vis, obtiveram-se espectros de transmitância em intervalos de tempo de 0,5s, sendo todos os resultados analisados em 700nm, utilizando como solução eletrolítica KCl 0,1mol.L⁻¹.

Os potenciais e o comprimento de onda foram escolhidos de acordo com a literatura (FERREIRA *et al.*, 2006; GIROTO, 2000, p.38; GIROTTO; DE PAOLI, 1998; GIROTTO *et al.*, 2002), pois corresponde ao menor intervalo de potencial necessário para ocorrência do processo redox e alteração na coloração, ou seja onde o material apresenta bom contraste óptico entre os estados (oxidado e reduzido). Os procedimentos para caracterização das propriedades eletrocromicas estão descritos abaixo.

- **Contraste Óptico:** Os potenciais foram aplicados durante 70s e simultaneamente foram coletados os espectros de transmitância, na região de varredura entre 350 a 800nm.
- **Eficiência:** Foi calculada utilizando os resultados obtidos para os filmes de nanocompósito, apresentados na seção 4.7.1.
- **Tempo de Resposta:** Os potenciais foram aplicados durante 80s e simultaneamente foram obtidas as transmitâncias a 700nm.
- **Estabilidade:** Os potenciais foram aplicados em ciclos de carga/descarga durante 80s, por um tempo total de 2,2 horas.
- **Memória Óptica:** Os potenciais foram aplicados durante 120s e simultaneamente foram obtidas as transmitâncias a 700nm. Após a interrupção do estímulo elétrico, as transmitâncias foram coletadas até um tempo de 5 horas com circuito aberto.

3.6 Resumo dos Procedimentos

A Fig. 21, apresenta um resumo dos procedimentos realizados para obtenção dos filmes.

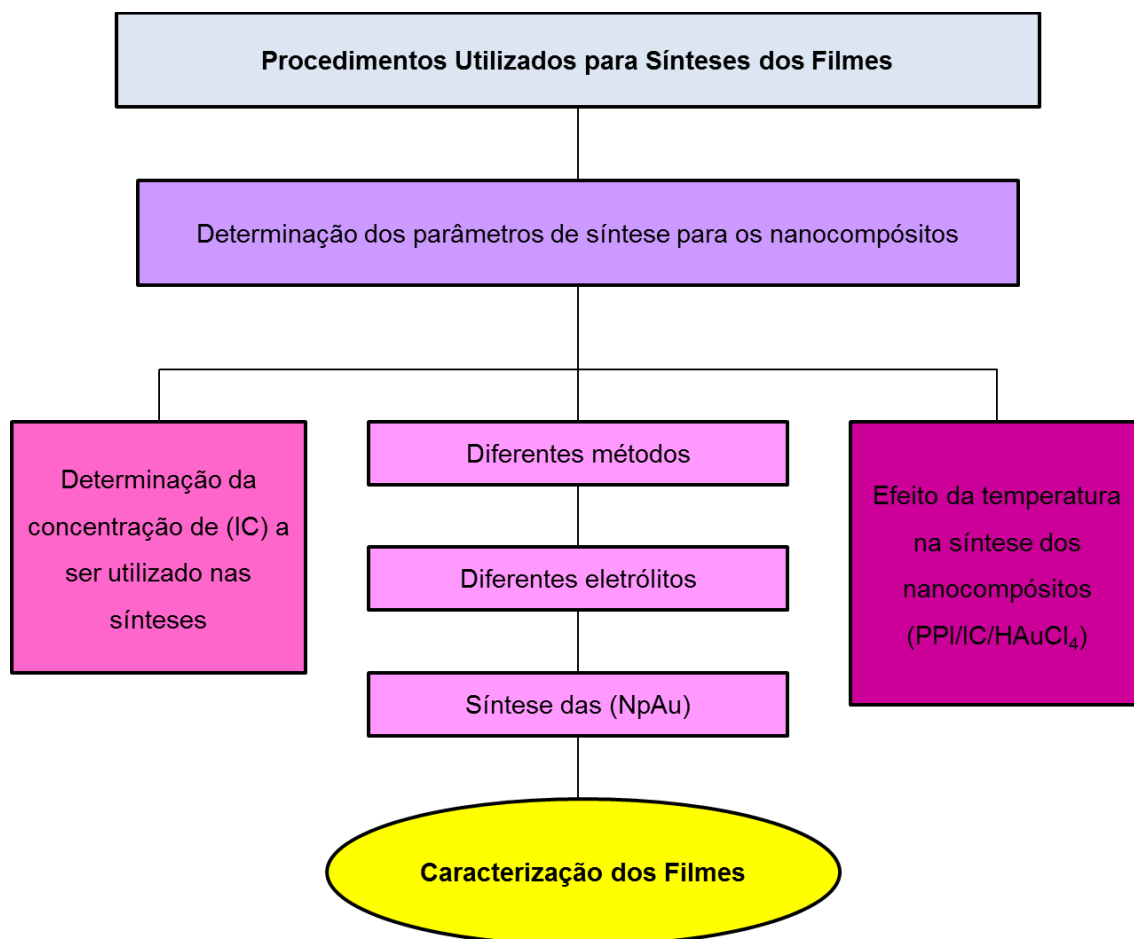


Figura 21. Representação esquemática da sequência dos procedimentos utilizados para a obtenção dos filmes de (PPI/IC) e nanocompósitos (PPI/IC/NPAu) e (PPI/IC/HAuCl₄).

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados frente às propriedades ópticas, eletroquímicas, morfológicas, estruturais e eletrocromicas dos filmes de polipirrol dopado com índigo carmim e dos filmes de nanocompósitos de nanopartículas de ouro com polipirrol dopado com índigo carmim, obtidos através dos procedimentos descritos no capítulo 3 (Metodologia), os quais possibilitaram o desenvolvimento e avaliação de diferentes procedimentos para obtenção destes.

A discussão dos resultados foi subdividida de acordo com os diferentes procedimentos estudados. Nas três primeiras partes, é feita uma discussão a respeito da determinação dos parâmetros de síntese, através de análises de espectroscopia (UV-Vis) e caracterização estrutural. Nas partes seguintes são apresentados os resultados dos filmes sintetizados em diferentes temperaturas, visando à caracterização eletroquímica, morfológica e eletrocromica.

4.1 Determinação da Concentração de Índigo Carmim

Inicialmente, estudou-se o efeito da concentração do dopante nas propriedades do polímero conjugado, uma vez que esse tem papel fundamental na eletroneutralidade do polímero e na condutividade intercadeias (*hopping*) (YUAN *et al.*, 1999). Para verificar a melhor concentração do corante índigo carmim a ser utilizado nas sínteses, foram obtidos espectros de absorção UV-Vis (Fig. 22). Os filmes foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito na seção 3.4.1, (Capítulo 3 - Metodologia).

Através da Fig. 22, podemos observar que os filmes apresentam um máximo de absorção entre 570 e 617nm, que pode ser atribuído a transição do *polaron* ligante para o estado *polaron* antiligante (BRÉDAS; THÉMANS; ANDRÉ, 1983b; BRÉDAS *et al.*, 1984). Adicionalmente, o filme de (PPI/IC) sintetizado com $0,005\text{mol.L}^{-1}$ de índigo carmim apresentou transições eletrônicas menos energéticas. Este comportamento também foi evidenciado para o filme obtido com tempo de síntese de 600s. Este resultado sugere que a incorporação de moléculas do corante como dopante nessa concentração, e este tempo de síntese, são adequados para diminuir a energia de *gap* do polímero, tornando-o mais condutor (GAZOTTI *et al.*, 2000; GIROTTI *et al.*, 2002).

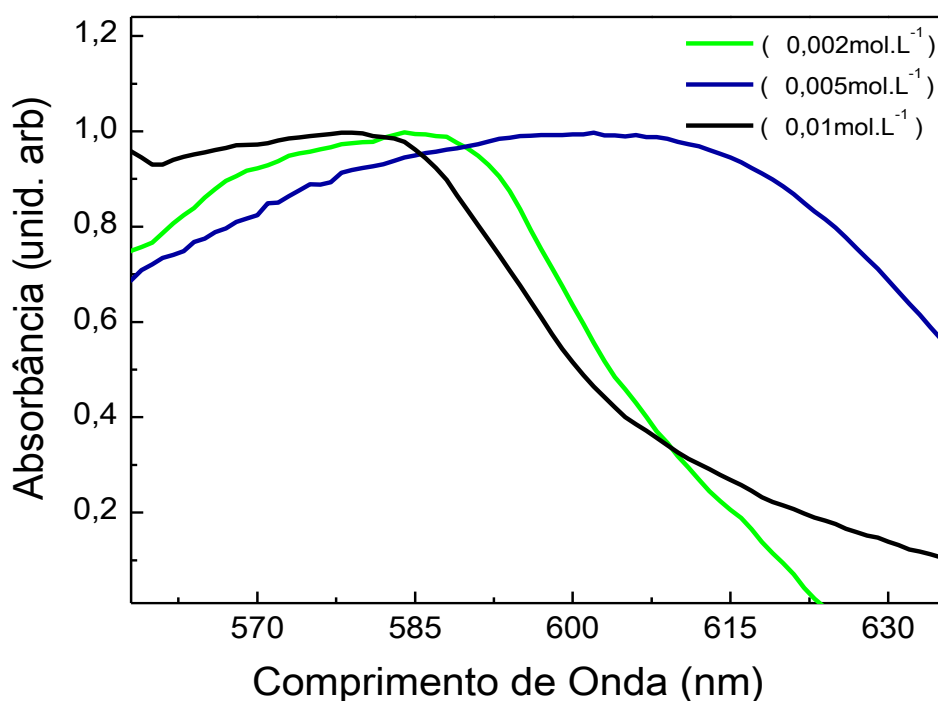


Figura 22. Espectros de absorção UV-Vis dos filmes de PPI dopado com IC, sintetizados pelo método de CP por 300 s, com diferentes concentrações de IC.

4.2 Determinação dos Parâmetros de Síntese dos Nanocompósitos de Polipirrol Dopado com Índigo Carmim e Nanopartículas de Ouro

Previamente ao estudo dos parâmetros de síntese para obtenção dos nanocompósitos de polipirrol dopado com índigo carmim e nanopartículas de ouro (PPI/IC/HAuCl₄), realizou-se a caracterização óptica do dopante e da solução coloidal de NPAu (Fig. 23). De acordo com os espectros obtidos, verifica-se a presença das bandas de absorção em 609nm para IC, atribuída ao grupo indigoide presente em sua estrutura (GORDON; GREGORY, 1983) e 520nm é atribuída ao efeito SPR, que indica a formação de NPAu. Estas bandas são sobrepostas pela banda de absorção do polipirrol, que se encontra em quantidade significativamente elevada com relação aos demais componentes (Fig. 24).

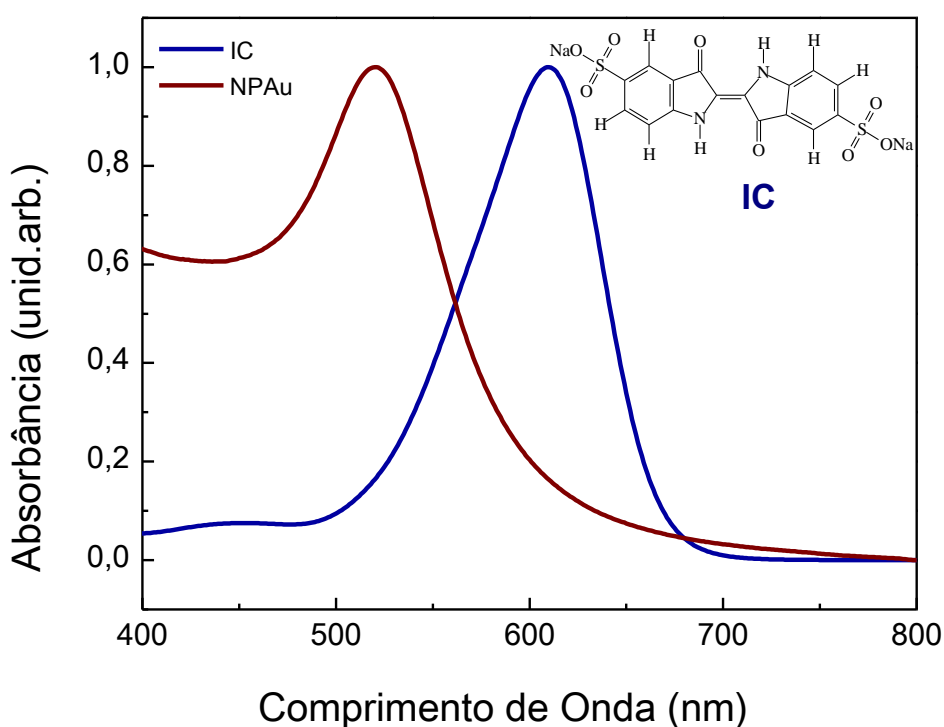


Figura 23. Espectros de absorção UV-Vis do corante IC e das NPAu. Em detalhe: Fórmula estrutural do IC.

Para verificar o melhor método de síntese (filmes sintetizados de acordo com os procedimentos descritos na seção 3.4.2.1), espectros de absorção UV-Vis destes filmes de nanocompósito, foram obtidos e analisados na região de 350 a 800nm. De

acordo com os espectros obtidos (Fig. 24), os filmes sintetizados pelos métodos de cronopotenciometria e voltametria cíclica, apresentam uma banda de absorção em 618nm e 627nm, respectivamente. Sendo assim, o filme de nanocompósito que apresentou banda de absorção com o maior deslocamento batocrômico, foi o filme sintetizado pelo método de voltametria cíclica, sugerindo uma diminuição da energia de *gap* do polímero, consequentemente tornando-o mais condutor. A diminuição da energia de *gap*, utilizando o método de VC, pode ser resultado de uma maior eficiência no processo de dopagem e no crescimento das nanopartículas no interior da matriz polimérica, quando aplicada uma faixa de potencial elétrico, ao invés de um valor constante de corrente elétrica.

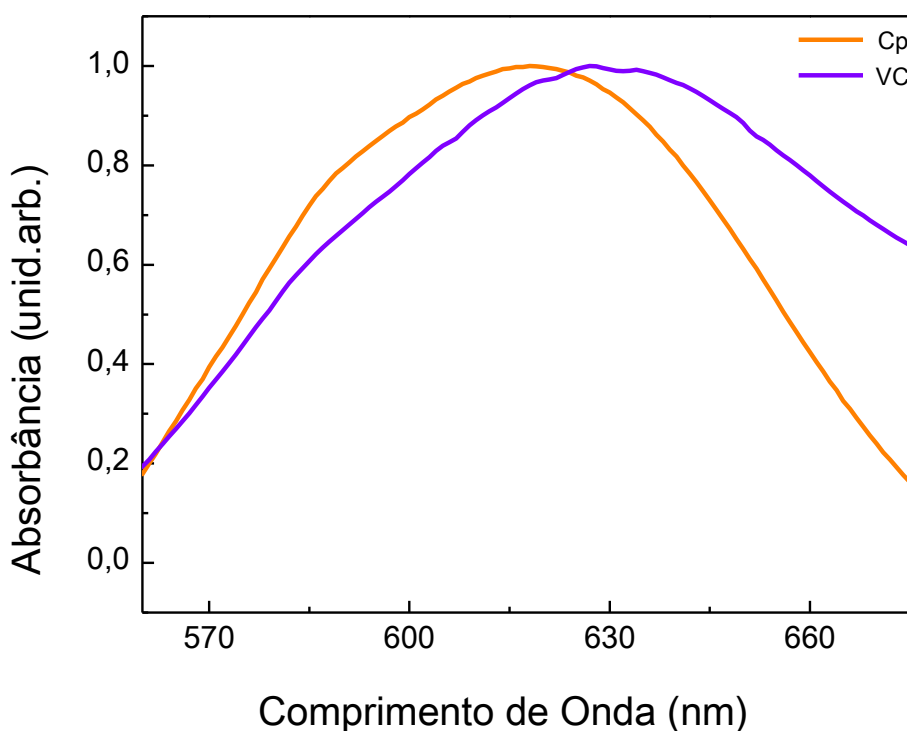


Figura 24. Espectros de absorção UV-Vis dos filmes de nanocompósito (PPI/IC/HAuCl₄) sintetizados eletroquimicamente por dois métodos diferentes: Cronopotenciometria (Cp) e Voltametria Cíclica (VC).

As medidas de absorção UV-Vis apresentadas na Fig. 25, auxiliam na interpretação do melhor método a ser utilizado na síntese dos nanocompósitos, assim como o efeito da natureza do dopante. A banda de absorção em 584nm, característica do PPI no seu estado oxidado (condutor) (HAKANSSON *et al.*, 2006) se desloca para um maior comprimento de onda no filme sintetizado com o corante

índigo carmim, sugerindo que a incorporação de índigo carmim como dopante, induz à uma diminuição da energia de *gap* do polímero. Este comportamento é previsto de acordo com a literatura (GAO *et al.*, 1994b; HAKANSSON *et al.*, 2006), ocorrendo possivelmente devido a mudanças estruturais na matriz polimérica, provocadas pela presença das moléculas de corante.

Analisando os espectros de absorção UV-Vis dos filmes de nanocompósitos, observa-se que o filme que apresentou o maior deslocamento do comprimento de onda para a banda *polaron* (SPAIN; KEYES; FORSTER, 2013), foi aquele sintetizado com o sal de ouro ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), apresentando um deslocamento (e nm) do máximo de absorção de ca. 1,46% (relativo ao PPI/IC). Verifica-se ainda que os nanocompósitos, independente da solução de síntese utilizada (com nanopartículas ou com o sal de ouro), apresentaram espectros de absorção deslocados para a região do vermelho no espectro eletromagnético, quando comparados ao polímero de origem. Isto indica que ocorre a interação química do polímero e/ou IC e NPAu, e que a presença de nanopartículas de ouro na matriz polimérica contribui para diminuição energética da transição eletrônica. O maior deslocamento observado para os filmes sintetizados a partir do sal de ouro pode ser resultado de uma maior eficiência no crescimento e distribuição das nanopartículas de ouro no interior da matriz polimérica.

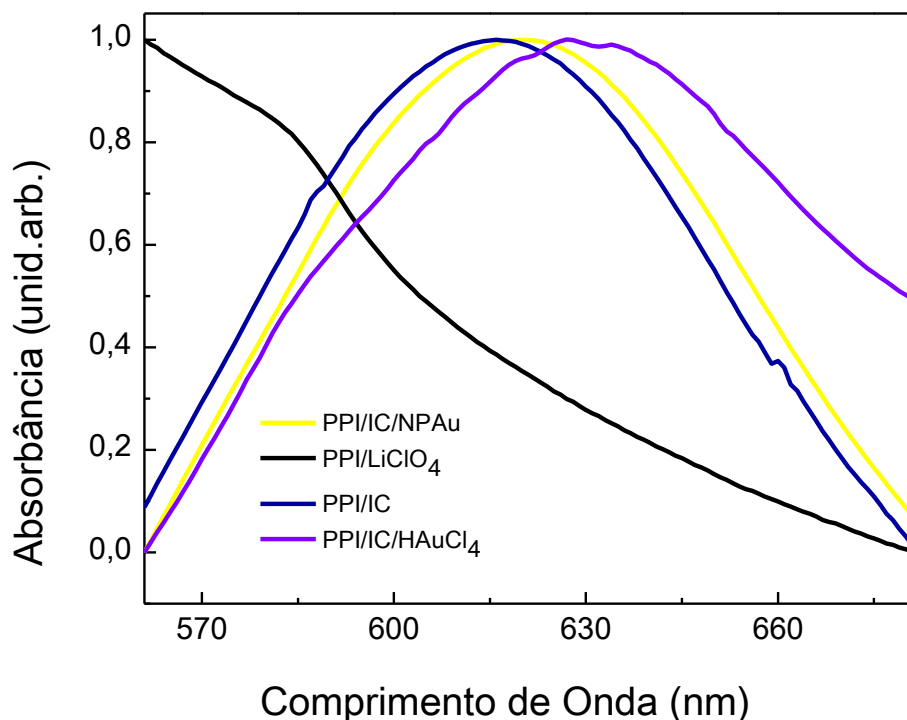


Figura 25. Espectros de absorção UV-Vis dos filmes de (PPI/LiClO₄); (PPI/IC); (PPI/IC/HAuCl₄) e (PPI/IC/NPAu) sintetizados a ca. 25°C.

A avaliação quantitativa do efeito da presença das nanopartículas na matriz polimérica do (PPI/IC) pode ser obtida através dos valores de energia de *gap* (E_{gap}). A energia de *gap* é a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO. A diminuição desta facilita as transições eletrônicas, além de possibilitar uma melhora na condutividade do polímero (ABDI; KEYES; FORSTER, 2013; DUTTA; DE, 2006).

Os valores da E_{gap} podem ser determinados pela equação de Tauc:

$$[\alpha h\nu]^{2/n} = K (h\nu - E_g)$$

(Equação 4)

onde n representa a natureza da transição, K é uma constante, $h\nu$ é a energia do fóton e α é o coeficiente de absorção, que pode ser calculado a partir da absorbância (A) e da espessura da amostra (d) (PANKOVE, 1971).

$$\alpha(\nu) = 2,303 A(\nu)/d$$

(Equação 5)

A E_{gap} pode ser obtida da extrapolação de um gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para valores de $\alpha = 0$. Para uma transição direta ($n = 1$), e a equação 4, se torna:

$$[\alpha h\nu]^2 = K (h\nu - E_g)$$

(Equação 6)

Os gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ estão apresentados na Fig. 26, através dos quais foram estimados os valores correspondentes a energia de gap óptica para a transição direta de menor energia dos filmes sintetizados, que estão resumidos na (Tab. 4).

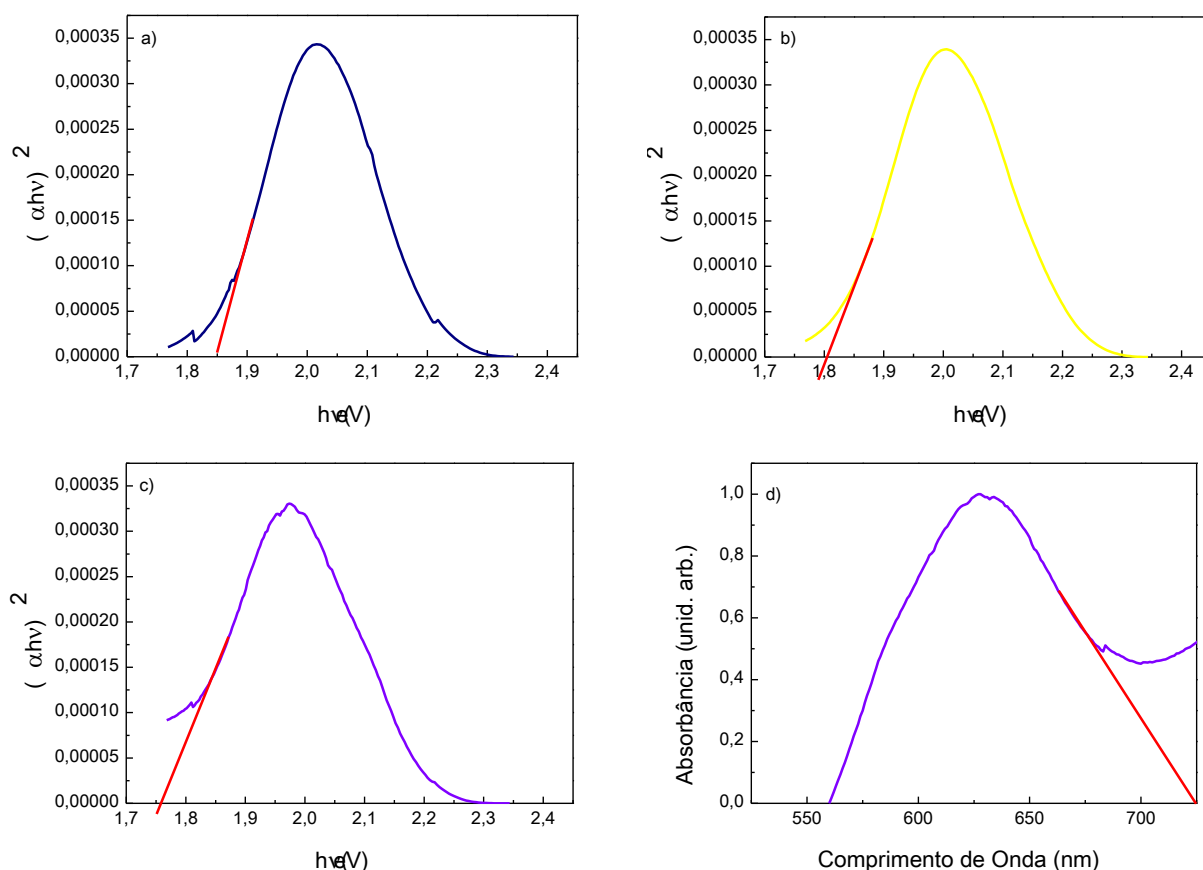


Figura 26. Gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, para determinação da energia da banda de *gap* dos filmes (transição direta): (a) (PPI/IC); (b) (PPI/IC/NPAu); (c) (PPI/IC/HAuCl₄) utilizando a relação de Tauc; e (d) diretamente do espectro de absorção UV-Vis, tomando o filme (PPI/IC/HAuCl₄) para demonstração. Todos os filmes poliméricos foram sintetizados a ca. 25°C.

Com base nos resultados apresentados, verifica-se que embora a diferença entre as E_{gap} seja sutil, ela ainda permite comparar os métodos e soluções de síntese utilizadas, verificando-se que a transição eletrônica de menor energia

(máximo de absorção com maior comprimento de onda) foi observado para o filme de nanocompósito sintetizado pelo método de voltametria cíclica e utilizando sal de ouro na solução eletrolítica de síntese, o que corrobora com os resultados apresentados na (Fig. 25), indicando que a maior parte das transições é menos energética para o filme de (PPI/IC/HAuCl₄). Adicionalmente, os valores de E_{gap} obtidos (Tab. 4 e 5) sugerem que a inserção de nanopartículas de ouro na matriz polimérica nessas condições leva a uma diminuição da energia de *gap* do polímero, tornando-o mais condutor (GUPTA *et al.*, 2010). A tendência dos valores de E_{gap} direta obtidos pode ser verificada tanto pela equação de Tauc (Equação 6) quanto diretamente dos espectros de absorção dos filmes poliméricos, apresentando resultados consistentes.

Tabela 4. Energia da banda de *gap* dos filmes.

Filmes	Comprimento de onda da banda de absorção de menor energia λ (nm)	Energia da banda de <i>gap</i> (eV)	Energia da banda de <i>gap</i> (eV)*
(PPI/IC)	674	1,85	1,84
(PPI/IC/HAuCl ₄)	725	1,76	1,71
(PPI/IC/NPAu)	705	1,80	1,76

* Obtidos diretamente dos espectros de absorção UV-Vis.

4.3 Efeito da Temperatura na Síntese dos Filmes de (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl₄)

Após a determinação dos parâmetros de síntese dos nanocompósitos, foi analisado o efeito da temperatura na síntese dos filmes sintetizados através do procedimento descrito na (seção 3.4.3).

Analisando os espectros de absorção UV-Vis obtidos para estes filmes (Fig. 27), verifica-se que a diminuição da temperatura de síntese, afetou a largura e a posição da banda *polaron* comparado aos filmes sintetizados a (ca. 25°C). Entretanto, é importante ressaltar que independente da temperatura de síntese, os nanocompósitos sempre apresentaram maior deslocamento batocrômico do máximo de absorção comparado ao polímero de origem (da mesma forma como observado na Fig. 25). Desta forma, estes resultados demonstram que a maioria das transições

está ocorrendo com menor energia, ou seja, que de fato as propriedades ópticas dos nanocompósitos são diferentes do polímero de origem (PPI/IC).

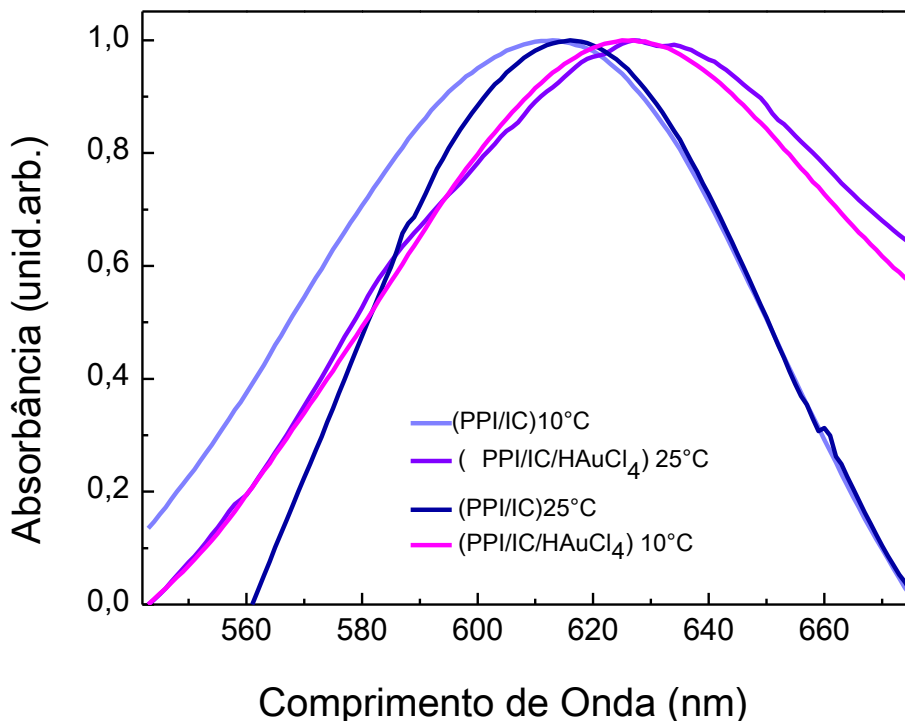


Figura 27. Espectros de absorção UV-Vis dos filmes de (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl₄), sintetizados em diferentes temperaturas.

De forma semelhante ao estudo apresentado na seção 4.2, pode-se determinar a energia de *gap* direta dos filmes sintetizados em diferentes temperaturas através do embasamento teórico dado pela equação de Tauc (Equação 6) (MISRA *et al.*, 2005). Os valores das energias da banda de *gap* dos filmes sintetizados nas diferentes temperaturas, obtidos dos gráficos apresentados na (Fig. 28), estão resumidos na (Tab. 5).

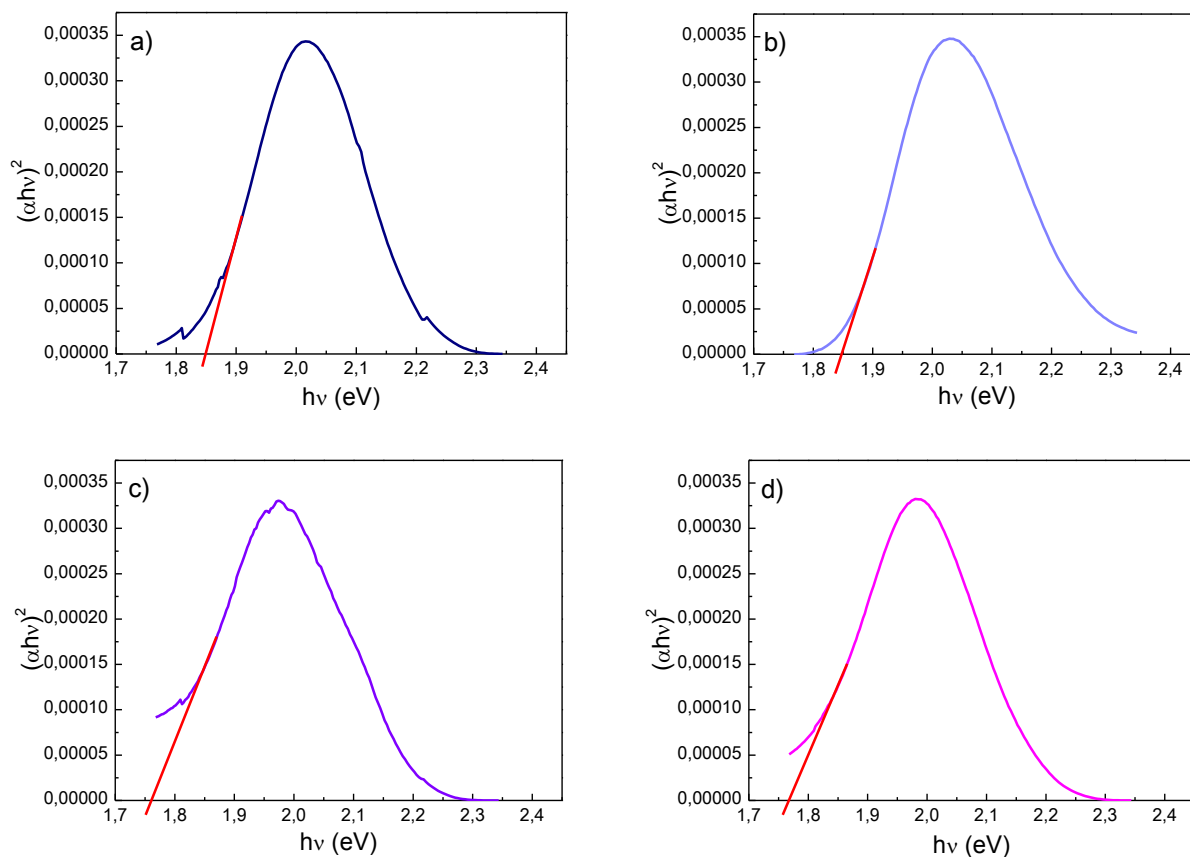


Figura 28. Gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, para determinação da energia da banda de *gap* (transição direta) dos filmes sintetizados em diferentes temperaturas: (a) (PPI/IC)_{25°C}; (b) (PPI/IC)_{10°C}; (c) (PPI/IC/HAuCl₄)_{25°C}; (d) (PPI/IC/HAuCl₄)_{10°C}.

Tabela 5. Energia da banda de *gap* dos filmes sintetizados em diferentes temperaturas.

Filmes	Comprimento de onda da banda de absorção de menor energia λ (nm)	Energia da banda de <i>gap</i> (eV)	Energia da banda de <i>gap</i> (eV)*
(PPI/IC) _{25°C}	674	1,85	1,84
(PPI/IC) _{10°C}	692	1,84	1,79
(PPI/IC/HAuCl ₄) _{25°C}	725	1,76	1,71
(PPI/IC/HAuCl ₄) _{10°C}	704	1,77	1,76

* Obtidos diretamente dos espectros de absorção UV-Vis.

De acordo com os resultados apresentados na Tab. 5, apesar das diferenças de E_{gap} dos filmes sintetizados em diferentes temperaturas não serem significativas, pode-se observar uma menor energia de transição para o filme de PPI/IC sintetizado a 10°C comparado ao filme sintetizado a ca. 25°C, que pode ser decorrente de um melhor ordenamento da cadeia polimérica, contribuindo para o aumento da condutividade do filme (GIROTTI; DE PAOLI, 1998, GIROTTI, 2000, p.19.). Entretanto, comparando os filmes de nanocompósito sintetizados nas diferentes temperaturas, verifica-se uma inversão no comportamento, pois o maior comprimento de onda da banda *polaron* e a menor energia de *gap*, 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 de ouro na matriz polimérica, nos filmes sintetizados a 10°C. Contudo, é válido ressaltar que os filmes sintetizados em menores temperaturas possuem um melhor ordenamento da cadeia polimérica, menor espessura e melhor aderência ao substrato, propriedades essas que podem contribuir para o melhoramento das propriedades eletrocromicas, que serão discutidas na seção 4.7.

4.4 Espectroscopia no Infravermelho

Com o objetivo de comparar as estruturas químicas dos filmes obtidos após a inserção de moléculas de índigo carmim na matriz polimérica, e a formação dos nanocompósitos, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho com acessório de reflexão atenuada (FTIR-ATR) dos filmes de (PPI/LiClO₄), (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl₄) sintetizados de acordo com o procedimento descrito na seção 3.4.2.1.

Na Fig. 29 encontram-se os espectros de FTIR-ATR obtidos, onde podemos observar a presença de algumas bandas atribuídas ao polipirrol (GHOBANI; EISAZADEH, 2013; GHOSH *et al.*, 1998; KATZ *et al.*, 2010), dentre elas: 1527cm⁻¹ correspondente a deformações angulares N-H e 1010cm⁻¹, sendo uma banda de natureza complexa resultante de vibrações fora do plano, podendo ser atribuída às deformações angulares, N-H e C-N-C do anel.

Com relação à inserção da molécula de índigo carmim como dopante, observam-se vibrações de estiramento C=O na região entre 1680-1730cm⁻¹, característica da molécula de índigo carmim; a banda em 1026cm⁻¹ corresponde ao

ânion sulfonato e, as bandas em 843cm^{-1} e 1094cm^{-1} , que são atribuídas a estiramentos S-O e C-O respectivamente, sugerindo que a molécula de índigo carmim interage quimicamente com o polipirrol (CHIKATE; KADU, 2014; SULTANA *et al.*, 2012). Verifica-se ainda, que esta banda encontra-se ligeiramente deslocada tanto no espectro do nanocompósito quanto do (PPI/IC), o que sugere que existem interações químicas entre o polímero e/ou as nanopartículas de ouro com o dopante.

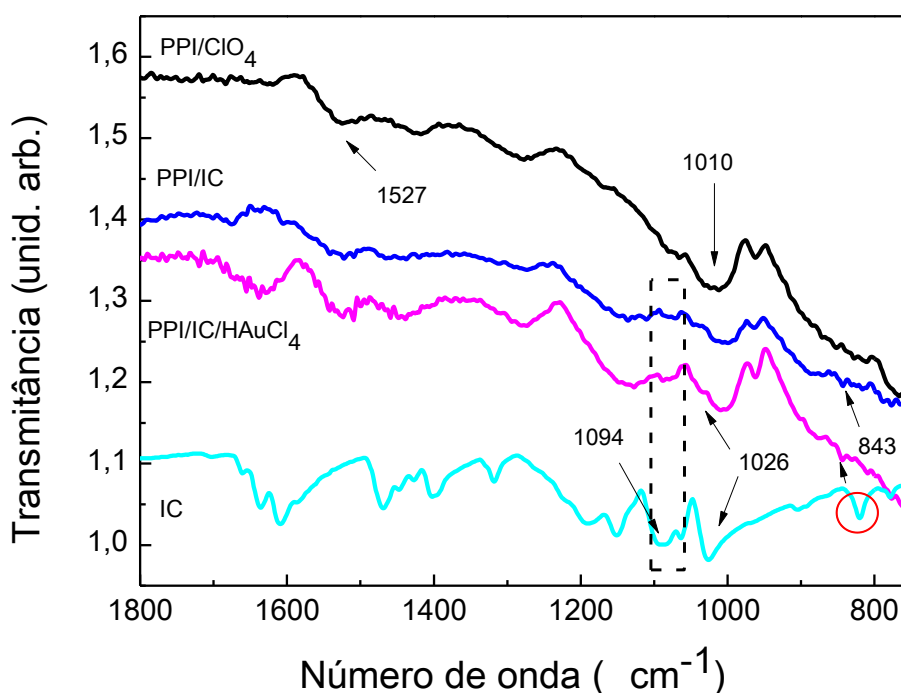


Figura 29. Espectros de FTIR-ATR para os filmes de (PPI/IC), (PPI/IC/HAuCl₄) e para o corante IC.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com a finalidade de analisar a morfologia dos filmes poliméricos após a inserção de moléculas de índigo carmim e nanopartículas de ouro na matriz polimérica do pirrol, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas Fig. 30 e 31, estão apresentadas as imagens de MEV dos filmes de (PPI/LiClO₄), (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl₄), sintetizados em diferentes temperaturas.

Analisando as Fig. 30a e b, podemos observar que os filmes apresentam modificações significativas na morfologia superficial em função da utilização de diferentes dopantes. A Fig. 30a apresenta estruturas na forma de “couve-flor,”

formando filmes espessos, heterogêneos e com pouca aderência ao substrato, diferentemente dos filmes sintetizados utilizando como dopante o corante índigo carmim (Fig. 30 b), onde ocorre a formação de filmes homogêneos, levando a formação de pequenos glóbulos. O filme de nanocompósito (Fig. 30 c), apresentou morfologia semelhante ao do polímero de origem, tanto para os filmes sintetizados a *ca.*25°C (Fig. 30a e b) quanto para os filmes sintetizados a 10°C (Fig. 31a e b), apresentando superfície homogênea e uniforme, sendo formada de pequenas partículas que contribuem para o aumento da área de superfície.

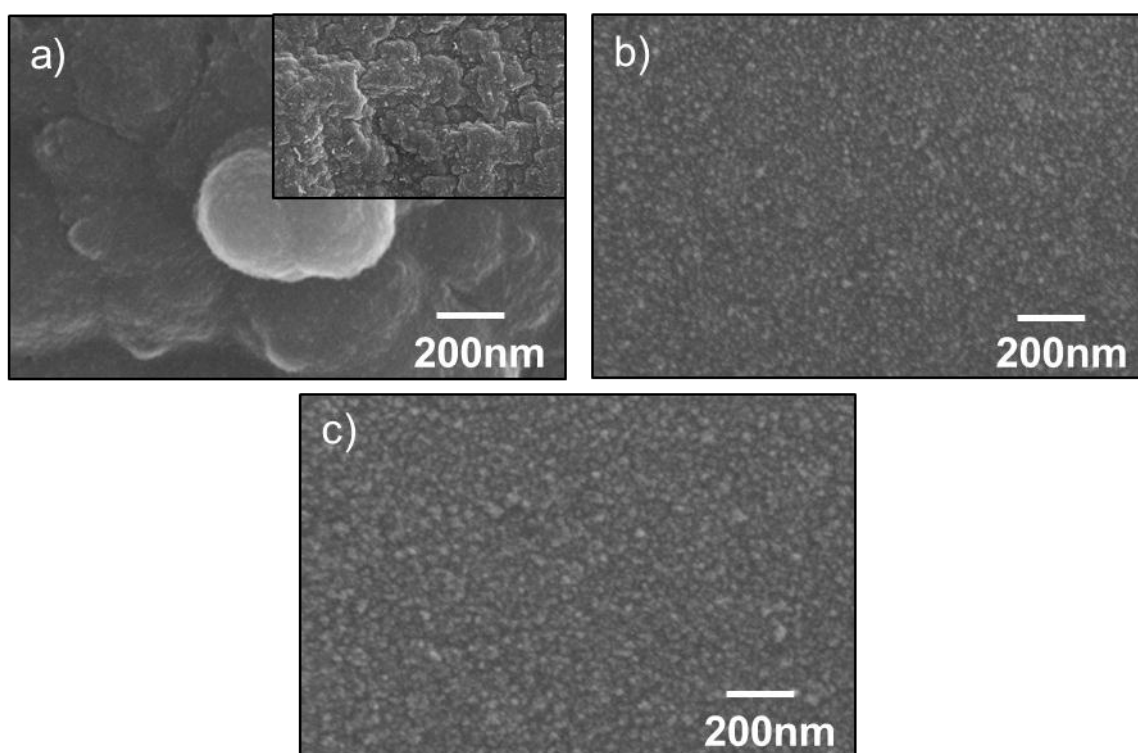


Figura 30. Imagens obtidas por MEV dos filmes: (a) (PPI/LiClO₄), (b) (PPI/IC) e (c) (PPI/IC/HAuCl₄), sintetizados a (*ca.* 25°C).

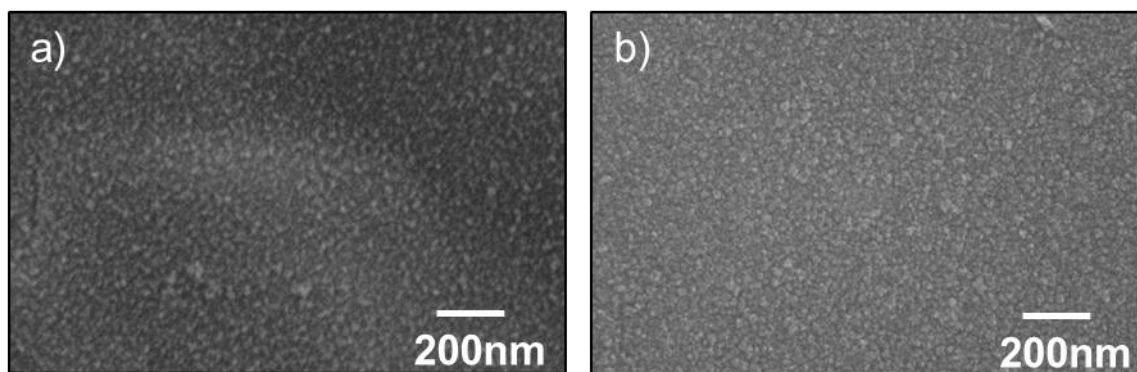


Figura 31. Imagens obtidas por MEV dos filmes: (a) (PPI/IC) e (b) (PPI/IC/HAuCl₄), sintetizados a 10°C.

4.6 Caracterização Eletroquímica dos Filmes de (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl₄) sintetizados a 10°C

A técnica de voltametria cíclica é um dos métodos eletroquímicos mais precisos, eficazes e de fácil operação para caracterizar os materiais orgânicos (BRETT C.; BRETT, A. 1992; GAO *et al.*, 1994a; LEVI *et al.*, 1997). Através desta, é possível a investigação do comportamento eletroquímico, dando informações diretas dos potenciais de oxidação e redução, bem como reversibilidade e estabilidade de filmes poliméricos sintetizados sobre os eletrodos. Adicionalmente, esta técnica pode ser aplicada como método alternativo para estimar os valores dos níveis de energia HOMO e LUMO, e portanto para determinação da energia de gap dos polímeros (SHAFIEE *et al.*, 2011). No entanto, este método alternativo para determinação da energia de *gap* não é tão preciso quanto o método de Tauc devido aos fatores resultantes da mobilidade de carga na célula eletroquímica (GUPTA *et al.*, 2010 MISRA *et al.*, 2005; SPAIN; KEYES; FORSTER, 2013).

Na Fig. 32 encontram-se os voltamogramas dos filmes de (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl₄) sintetizados de acordo com o procedimento descrito na seção 3.4.2.2. Comparando os dois sistemas podemos observar um deslocamento no potencial redox do filme de (PPI/IC/HAuCl₄) que pode ser atribuído à presença de nanopartículas de ouro na matriz polimérica. O filme de (PPI/IC) apresenta picos de potencial anódico (oxidação) e catódico (redução) em cerca de 0,28V e -0,15V, respectivamente. A separação pico a pico (ΔE_p) foi de 0,43V, com pico de densidade de corrente anódica (j_a) em $5,90 \times 10^{-4} \text{A.cm}^{-2}$, pico de densidade de

corrente catódica (j_c) em $5,16 \times 10^{-4} \text{A.cm}^{-2}$, e carga formal $[(E_a + E_b) / 2]$ em 0,06V. O filme de nanocompósito (PPI/IC/HAuCl₄) apresentou deslocamento dos picos de potencial anódico e catódico, ocorrendo em 0,44V e - 0,23V, respectivamente, indicando que a inserção de nanopartículas de ouro na matriz polimérica facilita o transporte de carga. A separação pico a pico (ΔE_p) foi de 0,67V, com pico de j_a em $6,56 \times 10^{-4} \text{A.cm}^{-2}$, pico de j_c em $5,98 \times 10^{-4} \text{A.cm}^{-2}$, e carga formal em 0,4V. A razão entre os picos $|j_a|/|j_c|$ dos diferentes voltamogramas apresentaram valores próximos a 1, indicando a reversibilidade dos sistemas, onde apesar da taxa de transferência de elétrons ser suficientemente alta, a velocidade de reação é controlada apenas pela taxa de transferência de massa (SINGH; JAIN; SINGLA, 2013; SONG; PALMORE, 2006).

De acordo com os voltamogramas apresentados na Fig. 32, verifica-se que o filme de nanocompósito apresentou maiores valores de picos de densidade de corrente anódica e catódica. Durante o processo de eletropolimerização, o polipirrol forma uma estrutura de cadeia regular, onde o movimento de carga/elétrons é limitado pelo comprimento de ligação, entretanto a inserção de nanopartículas de ouro, que possuem boa condutividade (CHEN *et al.*, 2007; SINGH; JAIN; SINGLA, 2013), pode facilitar a transferência de elétrons, contribuindo para o aumento do caminho da condução, permitindo o acúmulo de um grande número de íons do eletrólito na superfície do eletrodo modificado, o que resulta em uma significativa mudança na cinética envolvida (SINGH; JAIN; SINGLA, 2013). Além disso, observou-se que o filme de nanocompósito apresentou densidade de carga maior comparado ao filme de polipirrol dopado com índigo carmim, cuja diferença é de $17,2 \times 10^{-4} \text{C.cm}^{-2}$, indicando que a presença de nanopartículas de ouro aumentam a capacitância na superfície do polímero, podendo ser evidenciado por análises de coulometria (maior área entre as curvas da VC). Estes resultados corroboram as observações realizadas através das análises espectroscópicas de UV-Vis (seção 4.2 e 4.3).

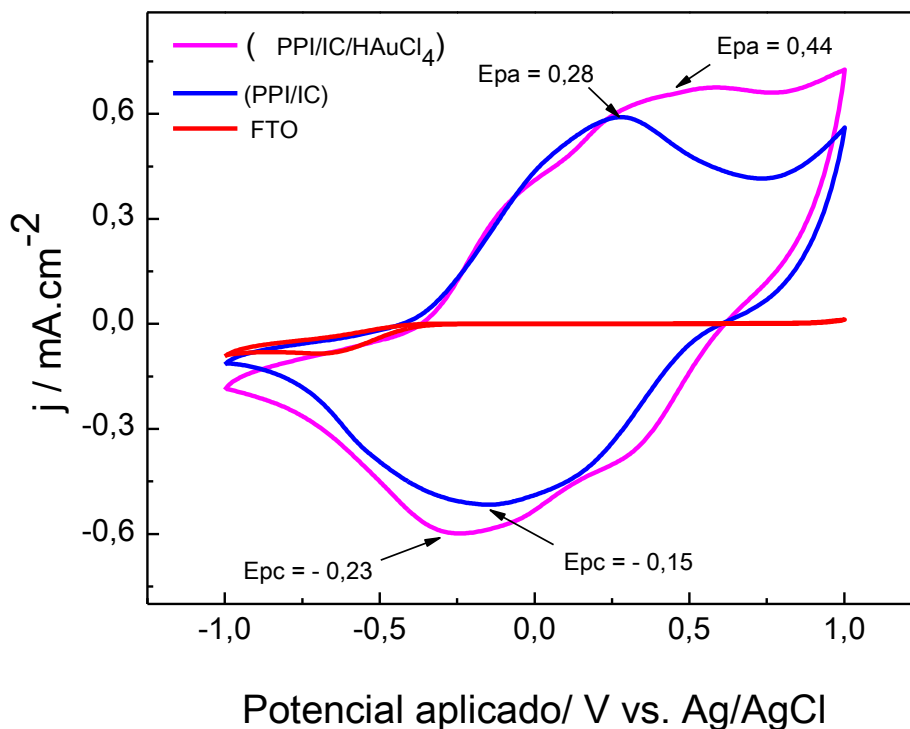


Figura 32. Voltamogramas dos filmes de (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl₄) sintetizados a 10°C em solução 0,1mol.L⁻¹ de KCl. Velocidade de varredura de 50mV.s⁻¹. Avaliado o 5º ciclo.

4.7 Caracterização Eletrocrômica

Os filmes de polipirrol dopado com índigo carmim e nanocompósitos deste com nanopartículas de ouro foram caracterizados por espectroeletroquímica *in situ* para o estudo das suas propriedades eletrocrômicas.

4.7.1 Contraste Óptico dos Filmes de (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl₄) Sintetizados em Diferentes Temperaturas

Análises de espectroamperometria *in situ* são utilizadas para estudar as propriedades eletrocrômicas de materiais poliméricos. Uma destas propriedades é o contraste óptico que corresponde à variação entre % T_f = transmitância do estado claro (reduzido) e % T_i = transmitância do estado colorido (oxidado), para um determinado comprimento de onda (λ). Através do contraste óptico, investigou-se o efeito da temperatura de síntese no comportamento eletrocrômico dos filmes poliméricos

(Fig. 33, 34, 35 e 36). As Figuras 33 e 34 referem - se aos filmes sintetizados a ca. 25°C e as Figuras 35 e 36 aos filmes sintetizados a 10°C.

Analisando as Figuras 33, 34, 35 e 36, verifica- se um aumento no contraste óptico (a 700nm) nos filmes de polipirrol dopado com índigo carmim e nanocompósito sintetizados a 10°C. Este resultado pode ser consequência de um melhor ordenamento da cadeia polimérica, menor espessura dos filmes e melhor aderência ao substrato, quando sintetizados nessas condições. Os filmes sintetizados a (ca. 25°C), apresentaram uma coloração levemente azulada em solução de KCl no momento da análise, podendo ser um efeito da troca do dopante com consequente saída do contra-íon (dopante índigo carmim) da matriz do polímero.

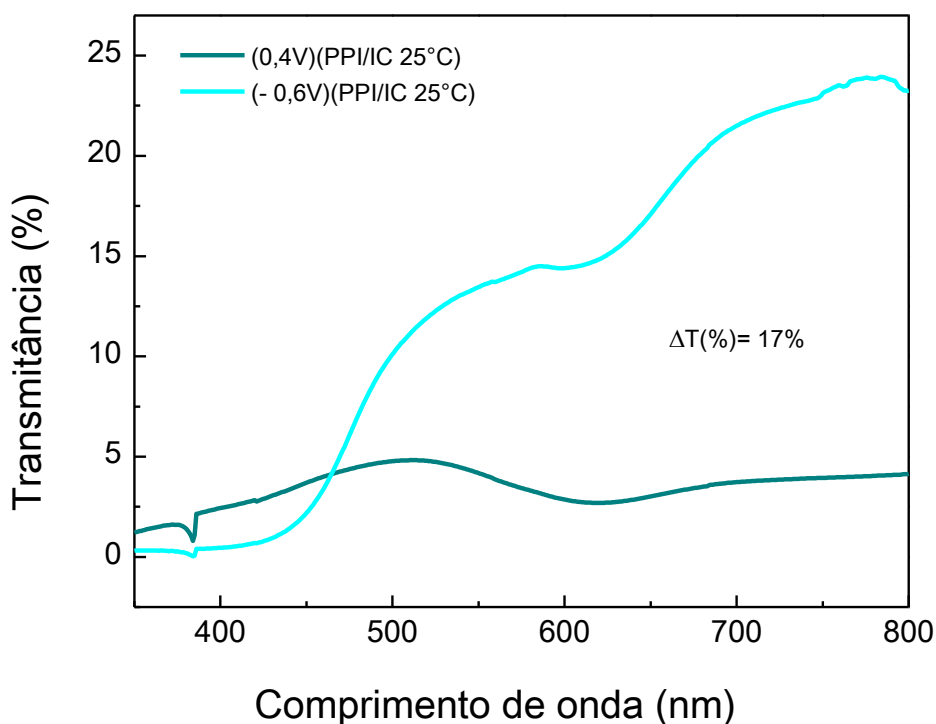


Figura 33. Espectros de transmissão UV-Vis de (PPI/IC) nos estados oxidado e reduzido, sintetizado a 25°C. Os potenciais foram aplicados durante 70s.

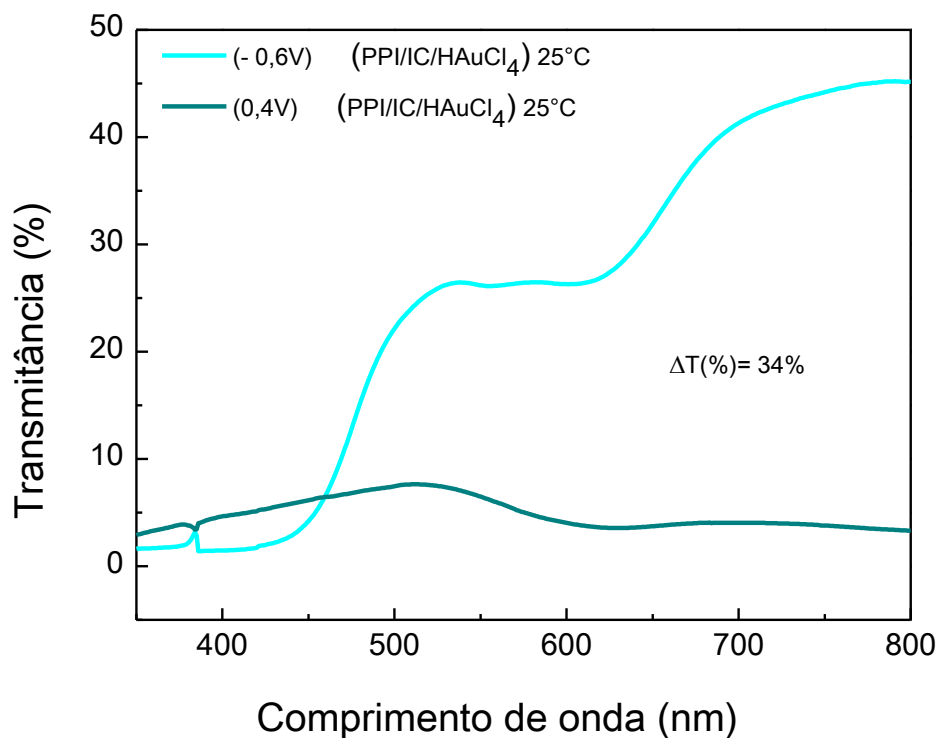


Figura 34. Espectros de transmissão UV-Vis de (PPI/IC/HAuCl₄) nos estados oxidado e reduzido, sintetizado a 25°C. Os potenciais foram aplicados durante 70s.

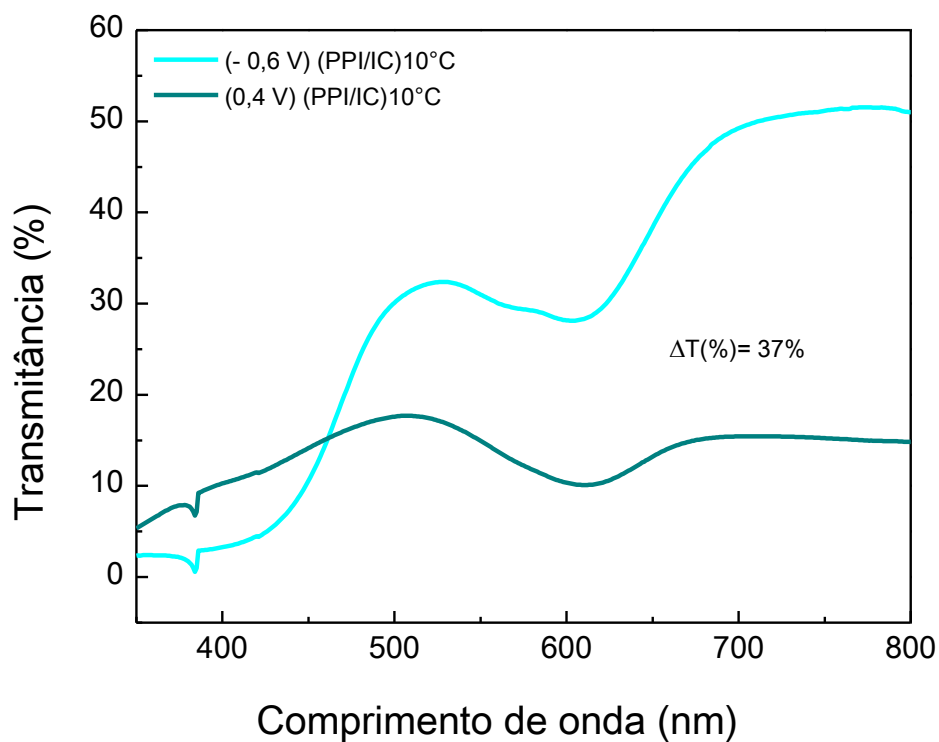


Figura 35. Espectros de transmissão UV-Vis de (PPI/IC) nos estados oxidado e reduzido, sintetizado a 10°C. Os potenciais foram aplicados durante 70s.

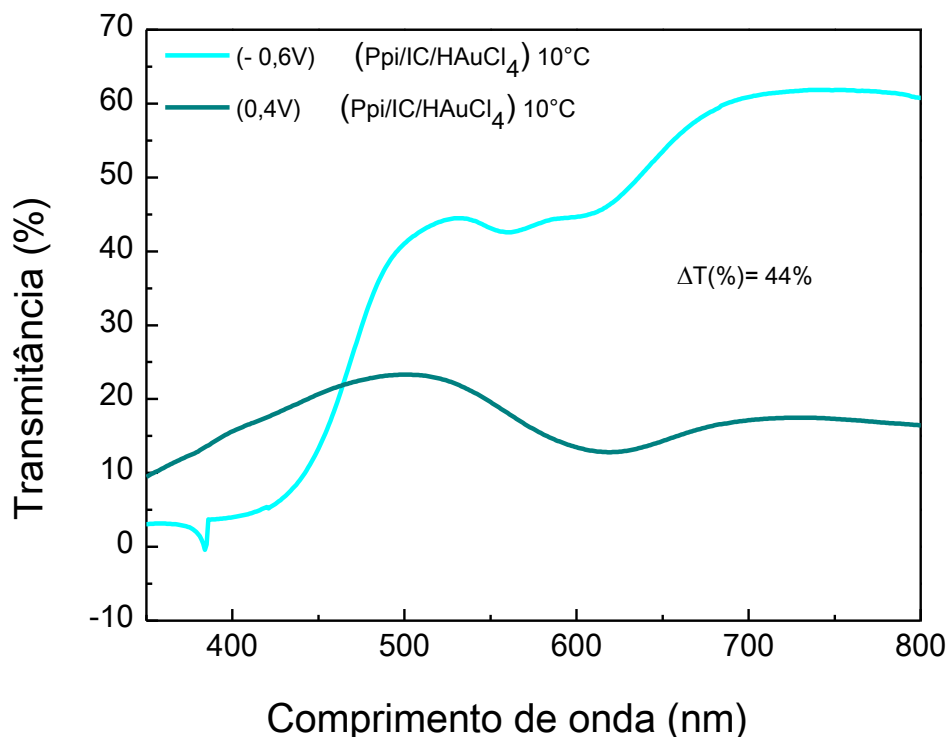


Figura 36. Espectros de transmissão UV-Vis de (PPI/IC/HAuCl₄) nos estados oxidado e reduzido, sintetizado a 10°C. Os potenciais foram aplicados durante 70s.

Comparando as Figuras 33 e 34, observa-se que o filme de nanocompósito apresentou o dobro de contraste óptico comparado ao filme de polipirrol dopado com índigo carmim. Também foi evidenciado o mesmo comportamento nas Figuras 35 e 36, no entanto o filme de nanocompósito apresentou contraste óptico 7% (a 700nm) maior comparado ao polímero de origem, sugerindo que a inserção de nanopartículas de ouro contribui para uma diminuição da energia de *gap* do polímero, facilitando as transições eletrônicas, além de torná-lo mais condutor, independente da temperatura de síntese.

Contudo, é importante ressaltar que é observada uma menor diferença no contraste óptico (%) no filme de nanocompósito sintetizado a 10°C em relação ao polímero de origem, indicando que esta propriedade pode estar associada a um efeito cinético, ocorrendo nucleação/crescimento de uma menor quantidade de nanopartículas de ouro na matriz polimérica durante a síntese nesta temperatura. Esta hipótese explicaria também as observações feitas na (seção 4.3).

4.7.2 Eficiência

Para a construção de um dispositivo eletrocromico, um dos requisitos a serem analisados é a eficiência eletrocromica (η), que está relacionada com a quantidade de carga necessária para provocar processos redox acompanhados de uma mudança de coloração em um determinado comprimento de onda (λ) (FERREIRA *et al.*, 2006; GIROTTO, 2000). Esse estudo é realizado através de análises de espectroamperometria *in situ* (obtidas na seção 4.7.1).

A eficiência eletrocromica pode ser calculada através da Equação 7, que relaciona o contraste óptico ($\Delta\%T$) dos filmes no comprimento de onda λ (700 nm, neste trabalho), com a carga total (Q) envolvida nos processos de oxidação ou redução, identificadas como eficiência anódica e catódica, respectivamente.

A carga total envolvida nos processos pode ser dividida em: carga anódica (Q_a) e carga catódica (Q_c). Através destas, pode-se calcular as eficiências eletrocromicas de oxidação e redução separadamente, integrando as curvas de corrente vs. tempo, apresentadas pelos cronoamperomogramas (Fig. 37 e 38).

$$\eta(\lambda) = \frac{(\Delta\%T)}{Q}$$

(Equação 7)

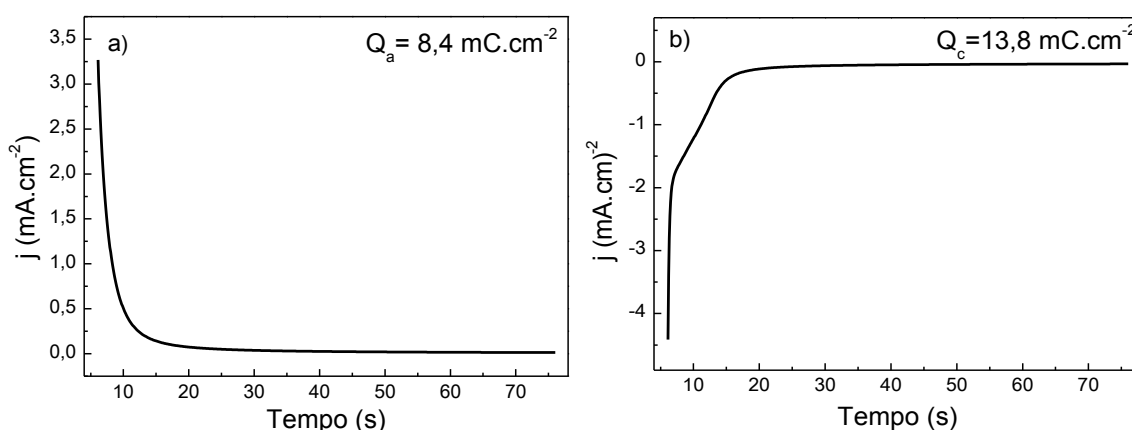


Figura 37. Cronoamperomogramas do filme de (PPI/IC/HAuCl₄) sintetizado a 25°C em solução 0,1 mol.L⁻¹ de KCl, a) Q_a (0,4V) e b) Q_c (-0,6V); os potenciais foram aplicados durante 70s.

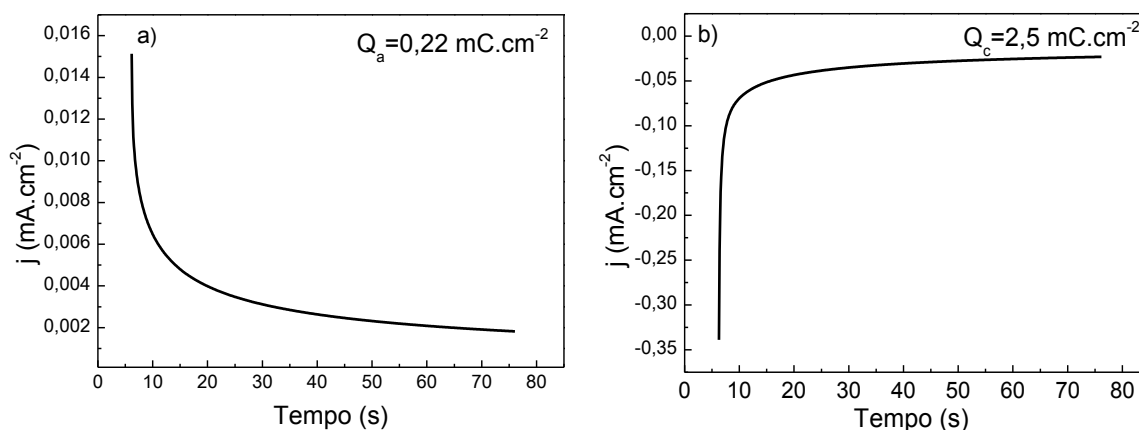


Figura 38. Cronoamperogramas do filme de (PPI/IC/HAuCl₄) sintetizado a 10°C em solução 0,1 mol.L⁻¹ de KCl, a) Q_a (0,4V) e b) Q_c (-0,6V); os potenciais foram aplicados durante 70s.

Para obter materiais com alta eficiência eletrocromica, as cargas Q_a e Q_c envolvidas em cada processo deve ser a menor possível. Com base nos resultados da seção 4.7.1, verificou-se que o filme de nanocompósito apresentou maior contraste óptico comparado ao polímero de origem, com isso calculou-se a eficiência eletrocromica dos filmes de nanocompósito sintetizados nas diferentes temperaturas. Os resultados estão apresentados na (Tab. 6).

Tabela 6. Eficiência eletrocromica dos nanocompósitos (PPI/IC/HAuCl₄), sintetizados em diferentes temperaturas.

Filmes _ Temperatura de síntese	(ΔT%)	Q _a mC.cm ⁻²	Q _c mC.cm ⁻²	η _{anódicas} cm ² .mC ⁻¹	η _{catódicas} cm ² .mC ⁻¹
(PPI/IC/HAuCl ₄)_25°C	34	8,4	13,8	4,0	2,5
(PPI/IC/HAuCl ₄)_10°C	44	0,22	2,5	197,3	17,6

Através dos dados obtidos na Tab. 6, podemos observar que os maiores valores de eficiência (η) foram obtidos para o filme de nanocompósito sintetizado a 10°C. Esta temperatura de síntese, como mencionado anteriormente, pode contribuir para um melhor ordenamento, o que favorece o transporte de carga na matriz polimérica.

4.7.3 Tempo de Resposta

O tempo de resposta óptico (ou eletrocromico) é o tempo mínimo necessário para que o material atinja a transmitância mínima (oxidação) ou a transmitância máxima (redução), quando é aplicado uma tensão externa. O tempo de resposta depende de alguns fatores como: temperatura, quantidade de indicador imobilizado, espessura do material e do método de fabricação (FERREIRA *et al.*, 2006; GIROTTO; DE PAOLI, 1998; GIROTTO *et al.*, 2002). Idealmente, para construção de um dispositivo eletrocromico, espera-se que todas as espécies presentes nos filmes colaborem para a mudança de coloração do filme, ao sofrerem processos de oxidação ou redução.

O estudo do tempo de resposta foi realizado através de análises de espectroamperometria *in situ*, realizadas com os filmes sintetizados a 10°C, uma vez que de acordo com os resultados obtidos nas seções anteriores, verificou-se que estes apresentaram melhor aderência ao substrato (FTO-vidro), menor espessura e maior condutividade, melhor contraste óptico e eficiência eletrocromica devido possivelmente ao melhor ordenamento da cadeia polimérica. Sendo assim, foi analisado o tempo de resposta dos filmes (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl₄) sintetizados nessa temperatura.

A Fig. 39 corresponde a um gráfico de transmitância (a 700nm) em função do tempo durante aplicação dos potenciais de oxidação e redução. De acordo com os resultados apresentados na Fig. 39, verifica-se que o tempo de resposta é semelhante para os filmes poliméricos analisados, sendo ca.10s para o filme de (PPI/IC) e ca. 12s para o filme de nanocompósito (PPI/IC/HAuCl₄). No entanto, ressaltamos que com a inserção de nanopartículas de ouro, os filmes atingiram valores de transmitância 7% maior comparado ao polímero de origem, após a aplicação dos potenciais redox. Com base nesses resultados, sugerimos que os filmes apresentam uma excelente cinética de reação, demonstrando-se promissores para fabricação de *displays* e janelas inteligentes.

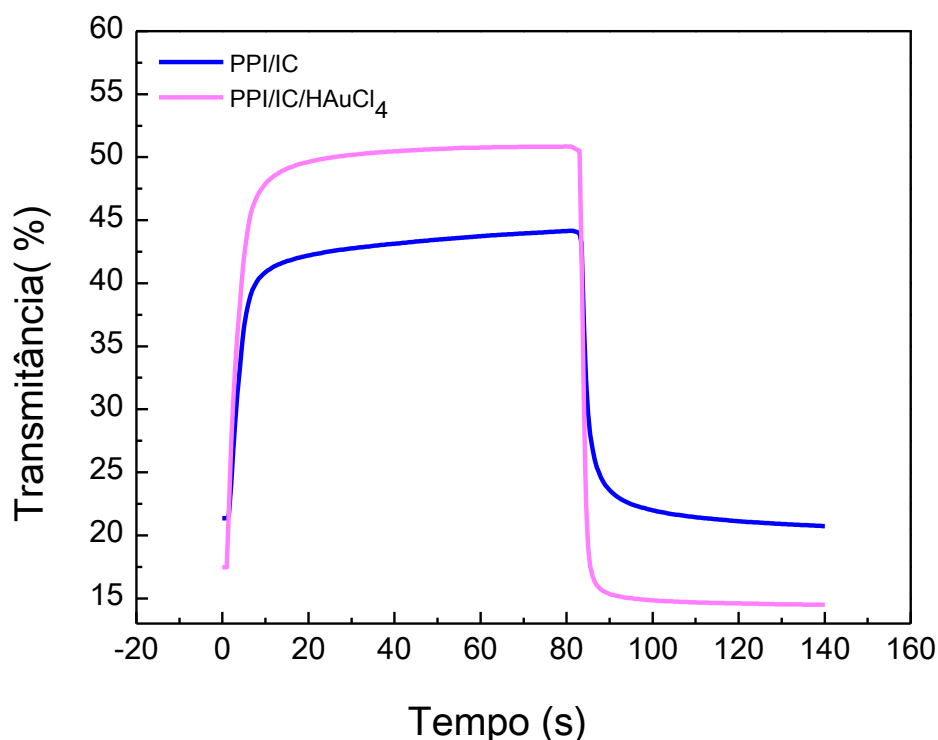


Figura 39. Tempo de resposta do (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl₄) a 700nm, durante a aplicação dos potenciais de (-0,6V) e (0,4V). Os potenciais foram aplicados durante 70s.

4.7.4 Estabilidade Óptica

A estabilidade óptica dos materiais é um fator importante para aplicação em dispositivos eletrocromicos. Em virtude disto, a estabilidade óptica dos filmes de (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl₄) sintetizados a 10°C, foi testada pela aplicação de repetidos ciclos de carga/descarga por um tempo total de (2,2h) e simultaneamente acompanhados pela variação de transmitância (a 700nm).

A estabilidade óptica do filme de (PPI/IC), pode ser analisada através da Fig. 40, onde se observa que a variação da transmitância diminui à medida que se aumenta o número de ciclos aplicados, indicando uma desestabilização devido ao efeito de desdopagem, tornando o filme progressivamente menos transparente. A partir de ca. 5000s (1,4h), a transmitância passa a não variar de forma significativa. No filme de nanocompósito (PPI/IC/HAuCl₄) (Fig. 41), verifica-se um comportamento similar, no entanto proporciona maiores valores de transmitância ocorrendo uma diminuição gradual com o aumento do número de ciclos, diferentemente do polímero de origem. Para efeito de comparação, considerando 2h, correspondente a 45 ciclos de

carga/descarga, verifica-se que o contraste óptico é reduzido em 20% para PPI/IC/HAuCl₄ e 22% para PPI/IC em relação ao contraste óptico inicial. Apesar da semelhança, destacamos que após estes ciclos, o nanocompósito ainda apresenta um contraste óptico de 24% enquanto que o do polímero de origem passa a ser 2%. Estes resultados sugerem que as nanopartículas contribuem para manter o dopante na matriz polimérica durante a redução do polímero, evitando que este perca suas propriedades ópticas ao longo dos ciclos de carga/descarga devido ao processo de desdopagem, em que o dopante tende a migrar da matriz polimérica para o eletrólito.

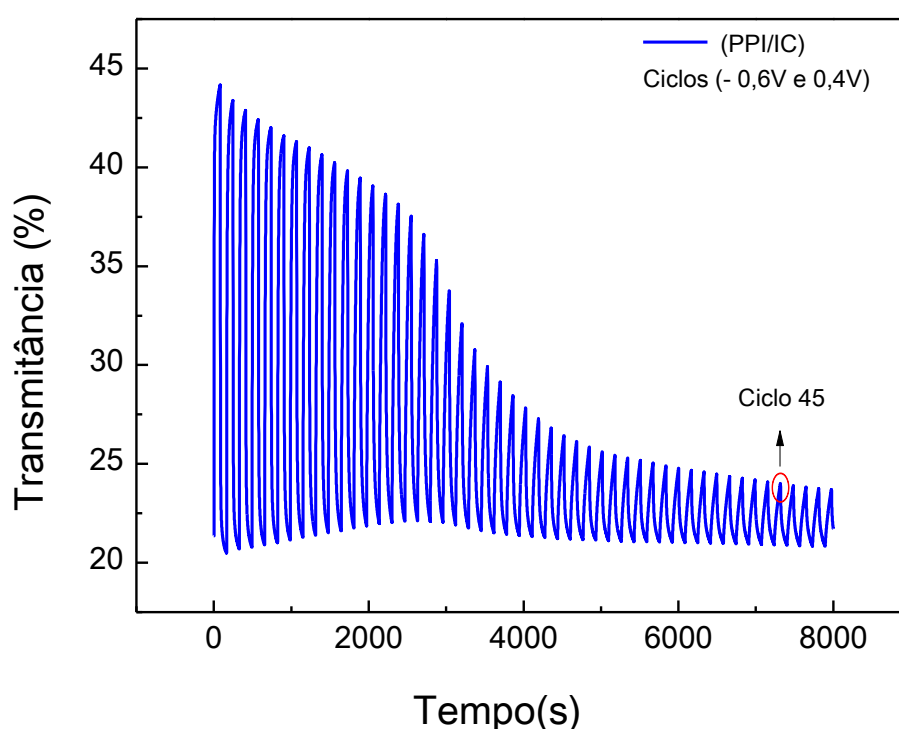


Figura 40. Ciclos de carga/descarga do filme (PPI/IC), sintetizado a 10°C. Os potenciais foram aplicados durante 80s com total de 50 ciclos.

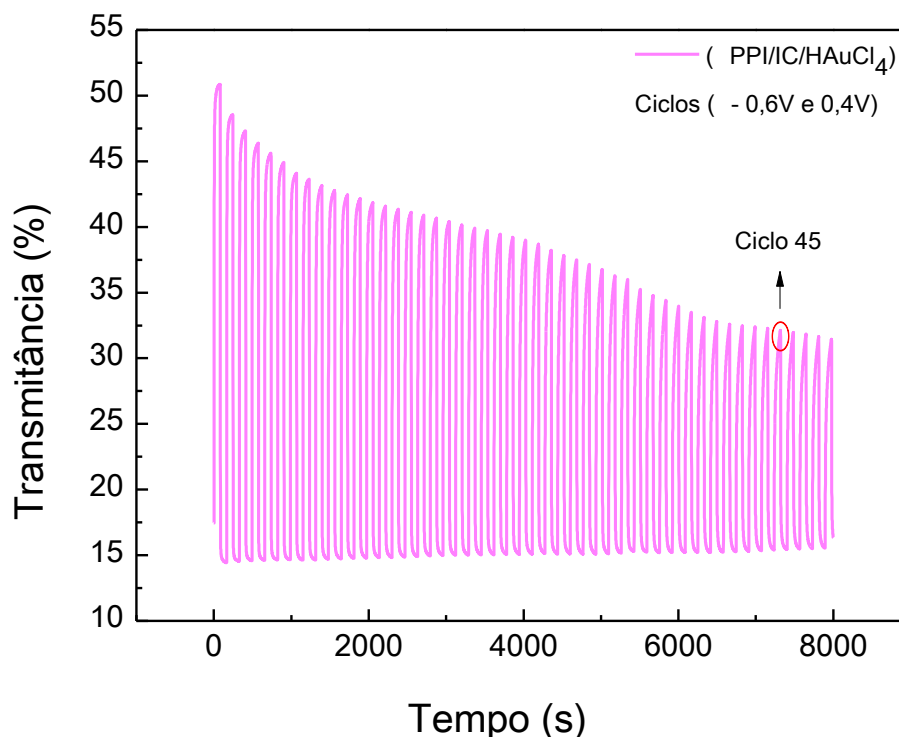


Figura 41. Ciclos de carga/descarga do filme (PPI/IC/HAuCl₄), sintetizado a 10°C. Os potenciais foram aplicados durante 80s com total de 50 ciclos.

4.7.5 Memória Óptica

A memória óptica (MO) está relacionada com a persistência da coloração do material após aplicação de uma tensão externa, ou seja, com a movimentação espontânea de íons na interface entre a solução eletrolítica e o polímero (FERREIRA *et al.*, 2006). Esta análise é realizada aplicando-se o potencial desejado de oxidação ou redução por um determinado tempo, e após a interrupção do estímulo elétrico com circuito aberto, registra-se os espectros de transmissão UV-Vis em intervalos de tempo pré-definidos, que neste trabalho foram de 0,5s.

De acordo com a literatura (GIROTTI; DE PAOLI, 1998; GIROTTI, 2000), verifica-se que filmes sintetizados a 10°C na presença do corante índigo carmim possuem um grau de ordenamento maior que aqueles sintetizados em temperatura maior, e devido aos resultados obtidos na seção 4.7.1, onde se observou que os filmes sintetizados a 10°C apresentam maiores valores de contraste ópticos e eficiência eletrocromica, caracterizou-se apenas a memória óptica dos filmes de (PPI/IC) e (PPI/IC/HAuCl₄) sintetizados nesta temperatura (Fig. 42 e 43).

Os valores de transmitância dos filmes de (PPI/IC) e (PPI/IC/H_{AuCl}₄) em circuito aberto, sem aplicação de potencial, foram 18 % e 25 %, respectivamente. Através das Fig. 42 e 43, pode-se comparar a (MO) dos filmes após a oxidação, observando-se que após aplicação do potencial de 0,4V durante 120s, o filme de (PPI/IC), não escurece tanto quanto o filme de (PPI/IC/H_{AuCl}₄), atingindo ca. 15% e 9% de transmitância, respectivamente. Assim como previsto pela literatura (FERREIRA *et al.*, 2006; GIROTTO; DE PAOLI, 1998; GIROTTO, 2000; GIROTTO *et al.*, 2002) os filmes de polipirrol apresentaram boas memórias ópticas, uma vez que após o estímulo, houve apenas uma variação de transmitância dentro de 3% para o filme (PPI/IC) e 0,5% para o nanocompósito (PPI/IC/H_{AuCl}₄) durante um tempo de 5 horas, indicando que a presença de nanopartículas de ouro proporciona uma memória óptica superior ao polímero de origem, mantendo-se escuro por mais tempo.

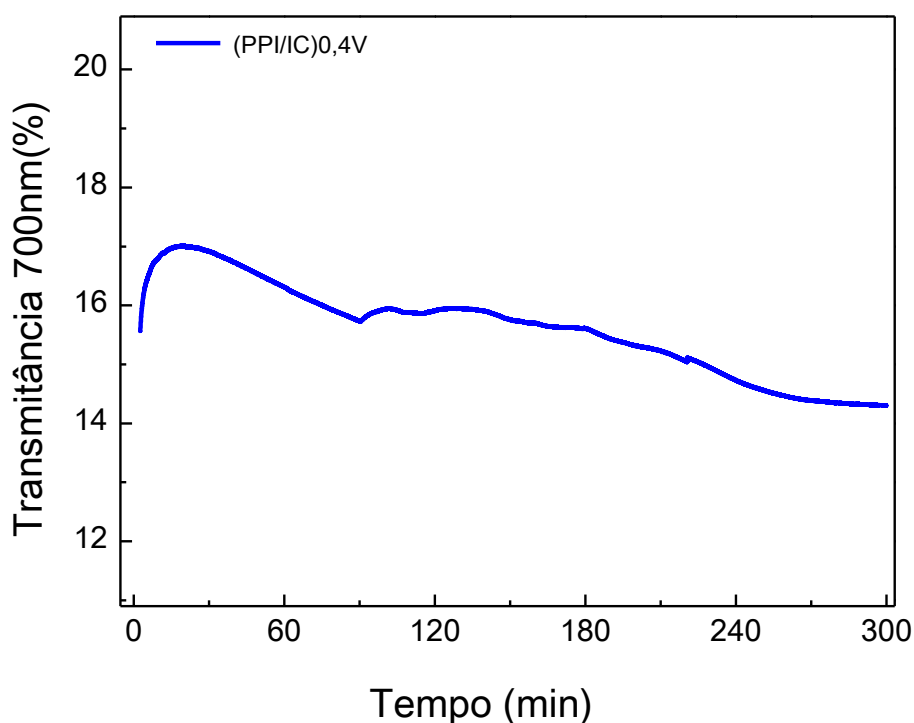


Figura 42. Memória óptica de (PPI/IC) a 700nm. Potencial de oxidação aplicado (0,4V).

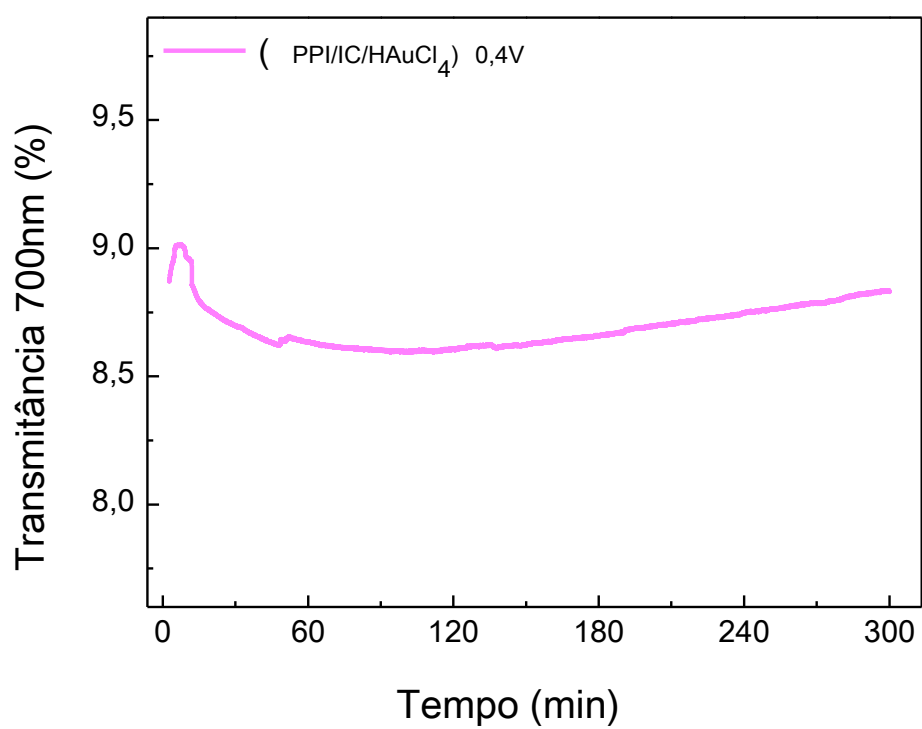


Figura 43. Memória óptica do (PPI/IC/HAuCl₄) a 700nm. Potencial de oxidação aplicado (0,4V).

5. CONCLUSÃO

Com base nos estudos realizados, pôde-se observar que as NPAu melhoram as propriedades eletrocromicas do polímero de origem, independente da temperatura de síntese. As análises das propriedades ópticas e eletrocromicas sugerem que este comportamento seja resultado de um maior transporte de carga/elétrons, levando a um aumento do caminho de condução contribuindo para uma diminuição energética da transição eletrônica. Consequentemente obtendo-se filmes mais condutores e com melhores propriedades eletrocromicas. As propriedades eletroquímicas foram melhoradas, levando a um aumento da densidade de carga e ao mesmo tempo mantendo a reversibilidade do sistema. Através de análises estruturais e morfológicas, verificou-se que ocorrem interações químicas entre o polímero e/ou nanopartículas de ouro com o corante, obtendo-se filmes mais homogêneos e com melhor aderência comparado aos filmes de polipirrol dopados com outros contra-íons, como, por exemplo, perclorato de lítio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDI, M. M.; KEYES, E. T.; FORSTER, J. T. Polypyrrole-gold nanoparticle composites for highly sensitive DNA detection. **Electrochimica Acta**, v.109, p.102-109, 2013.
- ALI, Y.; KUMAR, V.; SONKAWADE, G. R.; DHALIWAL, S. A.; SWART, C. H. Gamma radiation induced modifications in Au-polypyrrole nanocomposite: detailed Raman and x-ray studies. **Vacuum**, v.9, p.265-271, 2014.
- ALI, Y.; KUMAR, V.; SONKAWADE, G. R.; SHIRSAT, D. M.; DHALIWAL, S. A. Two-step electrochemical synthesis of Au nanoparticles decorated polyaniline nanofiber. **Vacuum**, v.93, p.79-83, 2013.
- 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**, v.12, p.4975-4978, 2012.
- ARANTE, C.; ROCCO, M. L. M. Dessorção iônica e degradação de filmes de polipirrol dopado com dodecilsulfato induzida por elétrons de alta energia. **Química Nova**, v.31, p.61-65, 2008.
- ARGUN, A. A.; AUBERT, H.-L.; THOMPSON, C. B.; SCHWENDEMAN, I.; GAUPP, L. C.; HWANG, J.; PINTO, J. N.; TANNER, B. D.; MACDIARMID, G. A.; REYNOLDS, R.J. Multicolored electrochromism in polymers: structures and devices. **Chemistry of Materials**, v.16, p.4401-4412, 2004.
- BARANSKI, S. A.; FAWCETT, R. W.; MCDONALD, C.A.; DE NOBRIGA, M.R.; MACDONALD, R. J. The structural characterization of cadmirim sulfide films grown by cathodic electrodeposition. **Journal of The Electrochemical Society**, v.128, p.963-968, 1981.
- BI, N.; CHENY.; QI, H.; ZHENG, X.; CHEN, Y.; LIAO, X.; ZHANG, A.; TIAN, Y. A sensitive localized surface plasmon resonance sensor for determining mercury (II) ion using noble metal nanoparticles as probe. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.95, p.276-281, 2012.

BOBACKA, J.; GAO, Z.; IVASKA, A. Mechanism of ionic and redox sensitivity of p-type conducting polymers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.368, p.33-41, 1994.

BOBACKA, J.; IVASKA, A.; LEWENSTAM, A. Potentiometric ion sensors based on conducting polymers. **Electroanalysis**, v.15, p.336-374, 2013.

BOSE, C.S.C.; RAJESHWAR, K. Efficient electrocatalyst assemblies for proton and oxygen reduction: the electrosynthesis and characterization on of polypyrrole films containing nano dispersed platinum particles. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v.333, p.235-256, 1992.

BRÉDAS, L. J.; CHANE, R. R.; SILBEY, R. Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacetylene and polyparaphenylene. **Physical Review B**, v.26, p.5843-5854, 1982.

BRÉDAS, L. J.; SILBEY, R.; BOUDREAUX, S. D.; CHANCE, R.R. Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene and polypyrrole. **American Chemical Society**, v.105, p.6555-6559, 1983a.

BRÉDAS, L. J.; THÉMANS, B.; ANDRÉ, M. J. Bipolarons in polypyrrole chains. **Physical Review B**, v.27, p.7825-7830, 1983b.

BRÉDAS, L. J.; SCOTT, C. J.; YAKUSHI, K.; STREET, B. G. Polarons and bipolarons in polypyrrole: evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. **Physical Review B**, v.30, p.1023-1025, 1984.

BRÉDAS, L. J.; STREET, B. G. Polaron, bipolaron and solitons in conducting polymers. **American Chemical Society**, v.18, p.309-315, 1985.

BRUCE, peter. **Chemistry of solid state materials: solid state electrochemistry**. 1^a Ed., Cambridge: University press, 1997.

BRETT, C. ;BRETT, A. **Electrochemistry principles, methods, and applications**. 1^a Ed., Portugal: Universidade de Coimbra, 1992.

CASTAÑEDA, E. M.; MUNIZ, D.L.A. E.; ORTIZ, G.G.; ORÚE, M. M. S.; PÉREZ, F. J., MERKOÇI, I. A. Casein modified gold nanoparticles for future theranostic applications. **Biosensor and Bioelectronics**, v. 40, p.271-276, 2013.

CIOFFI, N.; TORSI, L.; SABBATINI, L.; ZAMBONIN, G. P.; ZACHEO, B. T. Electrosynthesis and characterization of nanostructured palladium-polypyrrole composites. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.488, p.42-47, 2000.

CHEN, W.; WAN, X.; XU, N.; XUE, G. Ordered conducting polypyrrole doped with sulfopropyl ether of B-cyclodextrin. **Macromolecules**, v.36, p.276-278, 2003.

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

CHEN, W.; LI, M.-CH., YU, L.; LU, Z.; ZHOU, Q. In situ AFM study of electrochemical synthesis of polypyrrole/Au nanocomposite. **Electrochemistry Communications**, v.10, p.1340-1343, 2008.

CHIKATE, C. R.; KADU, S. B. Improved photocatalytic activity of CdSe-nanocomposites: effect of montmorillonite support towards efficient removal of indigo carmine. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.124, p.138-147, 2014.

DEB, K. S.; Physical properties of a transition metal oxide: optical and photoelectric properties of single crystal and thin film molybdenum trioxide. **Proceedings of the Royal Society of London Serie A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 304, p.211-231, 1968.

DA SILVA, A. **Desenvolvimento de um substrato plasmônico para aplicação em biossensores**. 2013. 82f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

DA SILVA, A.; GUTIERRES, M. G.; THESING, A.; LATTUADA, R. M.; FERREIRA, J. SPR Biosensors Based on Gold and Silver Nanoparticle Multilayer Films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p.928-934, 2014.

DE LA PLAZA, A. M.; IZQUIERDO, C. M. Influence of polymerization time on the properties of polypyrrole-poly[bis(phenoxyphazene)] composites eletrogenerated at constant current density. **European Polymer Journal**, v.42, p.1446-1454, 2006.

DESAI, S.; SHEPHERD, R. L. INNIS, P.C.; MURPHY, P.; HALL, C.; FABRETTO, R.; WALLACE, G.G. Gel electrolytes with ionic liquid plasticizer for electrochromic devices. **Electrochimica Acta**, v.56, p.4408-4413, 2011

DE PAOLI, A.-M.; MENESCAL, K. R. Polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica: uma revisão. **Química Nova**, v.9, p133-140, 1986.

DERONZIER, A.; MOUTET, J.-C.; Polypyrrole film containing metal complex: syntheses and application. **Coordination Chemistry Reviews**, v.174, p.339-371, 1996.

DOYEN, M.; BARTIK, K.; BRUYLANTS, G. Uv-vis and NMR study formation of gold nanoparticles by citrate reduction: observation of gold-citrate aggregates. **Journal of Colloid Interface Science**, v.399, p.1-5, 2013.

DE PAOLI, A.-M.; MICELI, C. G.; GIROTTTO, M. E.; GAZOTTI A. W. All polymeric solid state electrochromic devices. **Electrochimica Acta**, v.44, p.2983-2991, 1999.

DUTTA, K.; DE, K. S. Transport and optical properties of SiO₂ - polypyrrole nanocomposites. **Solid State Communications**, v.140, p.167-171, 2006.

ENUSTUN, V. B.; TUKEVICH, J. Coagulation of colloid gold. **Journal of the American Chemical Society**, v.85, p.3317-3328, 1963.

FARADAY, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **Philosophical Transactions**, v.147, p.145-181, 1987

FEI, J.; LIM, G. K.; PALMORE, R. T. Polymer composite with three electrochromic states. **Chemistry of Materials**, v.20, p.3832-3839, 2008.

FERREIRA, J.; SANTOS, L. J. M.; MATOS, R.; FERREIRA, P. O.; RUBIRA, F. A.; GIROTTTO, M. E. Structural and electrochromic study of polypyrrole synthesized with azo and anthraquinone dyes. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v.591, p.27-32, 2006.

FERREIRA, Jacqueline. **Sensor de PH baseado em filmes de polímero conjugado e sensor biológico baseado em filmes de ouro nanoestruturado**. 2009. 196f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

FERREIRA, Virgínia. **Polímeros condutores e monocamadas auto-montadas na concepção de novas arquiteturas contendo nanopartículas metálicas: preparação, caracterização e desempenho para eletrocatalise e biossensores**. 2011. 221f. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa.

GAO, Z.; BOBACKA, J.; LEWENSTAM, A.; IVASKA, A. Electrochemical behavior of polypyrrole film polymerized in indigo carmine solution. **Electrochimica Acta**, v.39, p.755-762, 1994a.

GAO, Z.; BOBACKA, J.; LEWENSTAM, A.; IVASKA, A. Electrochemical properties of polypyrrole film polymerized in the presence of methylene blue. **Synthetic Metals**, v.62, p.117-123, 1994b.

GAZOTTI, A. W.; NOGUEIRA, F. A.; GIROTTI, M. E.; GALLAZI, C.M.; DE PAOLI, A.-M. Flexible photoelectrochemical devices based on conducting polymers. **Synthetic Metals**. V.108, p.151-157, 2000.

GENOUD, F.; GUGLIELMIR, M.; NECHTSCHIEIN, M.; ESR study of electrochemical doping in the conducting polymer polypyrrole. **Physical Review Letters**, v.55, p.118-121, 1985.

GERMAN, N.; RAMANAVICIUS, A.; VORONOVIC, J.; RAMANAVICIENE, A. Glucose biosensor based on glucose oxidase and gold nanoparticles of different sizes covered by polypyrrole layer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V.413, p.224-30, 2012.

GHASH, S.; BOWMAKER, A. G. COONEY, P. R.; SEAKENS, M. J. Infrared and Raman spectroscopic studies of the electrochemical oxidative degradation of polypyrrole. **Synthetic Metals**, v.95, p.63-67, 1998.

GHOBIANI, M.; EISAZADEH, H. Removal of cod, color, anions and heavy metals from cotton textile wastewater by using polyaniline and polypyrrole nanocomposites coated on rice husk ash. **Composites: Part B**, v.45, p.1-7, 2013.

GHOSH, S.; BOWMAKER, A. G.; COONEY, P. R.; SEAKENS, M. J. Infrared and raman spectroscopic studies of the electrochemical oxidative degradation of polypyrrole. **Synthetic Metals**. V. 95, p.63-67, 1998.

GIROTTTO, M. E.; DE PAOLI, A.-M. Polypyrrole color modulation and electrochromic contrast enhancement by doping with a dye. **Advanced Materials**, v.10, p.790-793, 1998.

GIROTTTO, Emerson. **Propriedades eletrocrômicas e fotoeletroquímicas do polipirrol dopado com dodecilsulfato e índigo carmim**. 2000. 140f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GIROTTTO, M. E.; GAZOTT, A. W.; TORMENA, F. C.; DE PAOLI, A.-M. Photoelectronic and transport properties of polypyrrole doped with a dianionic dye. **Electrochimica Acta**, v.47, p.1351-1357, 2002.

GORDON, Paul; GREGORY, Peter. **Organic chemistry in colour**. New York: Springer-Verlag, 1983.

GRANQUIST, G. C. Electrochromic devices. **Journal of the European Ceramic Society**, v.25, p.2907-2912, 2005.

GUIMARD, K. N.; GOMEZ, N.; SCHMIDT, E. CH. Conducting polymers in biomedical engineering. **Progress in Polymer Science**, v.32, p.876-921, 2007.

GUPTA, K.; JANA, C. P.; MEIKAP, K. A. Optical and electrical transport properties of polyaniline-silver nanocomposite. **Synthetic Metals**, v.160, p.1566-1573, 2010.

HAKANSSON, E.; LIN, T.; WANG, H.; KAYNAK, A. The effects dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole. **Synthetic Metals**, v.156, p.1192-11994, 2006.

HAZARIKA, J.; KUMAR, A. Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (SDS) micellar solutions. **Synthetic Metals**, v.175, p.155-162, 2013.

HE, Y.; YUAN, J.; SHI, G.; WU, P. Gold nanoparticle/ polypyrrole bi-layer film formed through a solution-based seeding growth process. **Materials Chemistry and Physics**, v.99, p.253-257, 2006.

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**, v.17, p.283-288, 2006.

JOHANSSON, T.; MAMMO, W.; SRENNSSON, M.; ANDERSSON, R. M.; INGANS, O. Electrochemical band gaps of substituted polythiophenes. **Journal of Materials Chemistry**, v.13, p. 1316-1323, 2003.

KANG, H. J., OH, J. Y.; PAEK, M. S.; HWANG, J.-S.; CHOY, H.J. Electrochromic device of PEDOT-PANI hybrid system for fast response and high optical contrast. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.93, p2040-2044, 2009.

KATO, H.; TAKEMURA, S.; NAKAJIMA, Y. XPS/UPS studies of conducting polymers: exchange doping of dye molecules into polymer matrix. **Thin Solid Films**, v.317, p.367-370, 1998.

KATZ, E. H.; SEARSON, C. P.; POEHLER, O. T. Batteries and charge storage devices based on electrochemically conducting polymers. **Materials Research Society**, v.25, p.1561-1574, 2010.

KIMLLING, J.; MAIER, M.; OKENVE, B.; KOTAIDIS, V.; BALLOT, H.; PLECH, A. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, p.15700-15707, 2006.

KOSTI, R.; RAKOVI, D.; STEPANYAN, A. S.; DAVIDOVA, E. I.; GRIBOV, A. L. Vibrational spectroscopy of polypyrrole, theoretical study. **The Journal of Chemical Physics**, v.102, p.3104-3108, 1995.

LEVI, D. M.; LOPEZ, CH.; VIEIL, E.; VOROTYNTSEV, A. M. Influence of ionic size on the mechanism of electrochemical doping of polypyrrole films studied by cyclic voltammetry. **Electrochimica Acta**, v.42, p.757-769, 1997.

LI, Y.; DONG, S. Indigo carmine - modified polypyrrole electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.348, p.181-188, 1993.

LIN, X. W.; XIN, G. L.; YU, L. Y. Preparation, properties and applications of polypyrrole. **Reactive & Functional Polymers**, v.47, p.125-139, 2001.

LIU, CH. Y.; LEE, T. H.; YANG, J. S. Strategy for the syntheses of isolated fine silver nanoparticles and polypyrrole/silver nanocomposites on gold substrates. **Electrochimica Acta**, v.51, p.3441-3445, 2006.

LIU, X.; ATWATER, M.; WANG, J.; HUO, Q. Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different copping ligands. **Colloids and Surfaces: B Biointerfaces**, v. 58, p.3-7, 2007.

LU, X.; ZHANG, W.; WANG, C.; WEN, C. T.; WEI, Y. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: synthesis, properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v.36, p.671-712, 2011.

MAIA, J. D.; DE PAOLI, A.-M., ALVES, L. O. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v.23, p.204-215, 2000.

MACHADO, D. **Dispositivo eletrocrômico flexível de grande área usando polímeros condutores**. Dissertação (Mestrado em Química). 2001. 63f. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MARTINI, M.; DE PAOLI, A.-M.; Effect of the electrolyte cations and anions on the photocurrent of dodecylsulphate doped polypyrrole films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.73, p.235-247, 2002.

MEDEIROS, S. E.; OLIVEIRA, E. J.; CONSOLIN, F. N.; PATERNO, G. L.; MATTOSO, C. H. L. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v.7,2, p.62-77, 2012.

MISRA, A.; KUMAR, P. SRIVASTAVA, R.; DHAWAN, K. S.; KAMALASANAN, N. M.; CHANDRA, S. Electrochemical and optical studies of conjugated polymers for three primary colours. **Indian Journal of Pure & Applied Colours**, v.43, p.921-925, 2005.

MORTIMER, J. R. Electrochromic materials. **Chemical Society Reviews**, v.26, p.147-156, 1997.

MORTIMER, J. R. Organic electrochromic materials. **Electrochimica Acta**, v.44, p.2971-2981, 1999.

MORTIMER, J. R.; DYER, L. A.; REYNOLDS, R. J. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. **Displays**, v.27, p.2-18, 2006.

NJAGI, J.; ANDREESCU, S. Stable enzyme biosensors based on chemically synthesized Au-polypyrrole nanocomposite, v. 23, p.168-175, 2007.

OGUZHAN, E.; BILGILI, H.; KOYUNCU. B. F.; OZDENIR, E. A new processable donor-acceptor polymer displaying neutral state yellow electrochromism. *Polymer*, v.54, p.6283-6292, 2013.

PALANIAPPAN, S. P.; MANISANKAR, P. Rapid synthesis of polypyrrole nanospheres by greener mechanochemical route. **Materials Chemistry and Physics**, v.122, p.15-17, 2010.

PANKOVE, Jacques. **Optical process in semiconductors**. New Jersey: Prentice-Hall, 1971.

PATOIS, T.; LAKARD, B.; Martin, N.; Fievet, P. Effect of various parameters on the conductivity of free standing electrosynthesized polypyrrole films. **Synthetic Metals**, v.160, p.2180-2185, 2010.

PATUNGWASA, W.; HODAR, H. J. PH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction reduction. **Materials Chemistry and Physics**, v.108, p.45-54, 2008.

RAHMAN, NA.; KUDIN, T. I. T.; ALI, M. M. A.; YAHYA, A. Z. M. Synthesis and characteristics of conducting polymer based polypyrrole in different solvents. **Journal of Materials Science and Engineering**, v.2, p.190-195, 2012.

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.

REGHU, M.; SUBRAMANYAM, V. S. The contribution of polarons, bipolarons and intersite tunneling to low temperatures conductivity in doped polypyrrole. **Synthetic Metals**, v.41, p.455-458, 1991.

ROSSEINSKY, R. D.; MORTIMER, J. R. Electrochromic systems and the prospects for devices. **Advanced Materials**, v.13, p.783-793, 2001.

SANTOS, Marcos. **Caracterização do estado polaron do polipirrol através de Raman e propriedades fotoluminescentes do polipirrol/oxazina 720**. 2009. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

SHAFIEE, A.; SALLEH, M. M.; YAHAYA, M. Determination of HOMO and LUMO of [6,6]- phenyl c61-butyric acid 3-ethylthiophene ester and poly(3-actyl-thiophene-,5-diyl) through voltammetry characterization. **Sains Malaysiana**, v. 40, p.173-176, 2011.

SHI, Y. S. L.; CHU, L. L. B.; HE, Z.; LIU, J. Synthesis and characterization of polypyrrole /Au nanocomposite by microemulsion polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.397, p.8-11, 2012.

SHIIG, H.; YAMAMOTO, Y.; TAKABE, H.; TOKONAMI, S.; NAGAOKA, T. Electrical property and water repellency of a networked monolayer film prepared from Au nanoparticles. **The Royal Society of Chemistry**, p.1038-1039, 2003.

SHIMOI, Y.; ABE, S. Coulomb effects on bipolarons and polarons in non-degenerate conjugated polymers. **Synthetic Metals**, v.69, p.687-688, 1995.

SHIRAKAWA, H.; LOUIS, J. E.; GAU, C. S.; MACDIARMID, G. A. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v.39, p.1098-1101, 1977.

SINGH, S.; JAIN, S. V. D.; SINGLA, L. A. One-step electrochemical syntheses of gold-nanoparticles-polypyrrole composite for application in catechin electrochemical biosensor. **Analytical Methods**, v.5, p.1024-1032, 2013.

SONG, K.-H.; PALMORE, R. T. G. Redox-active polypyrrole: Toward polymer-based batteries. **Advance Materials**. V.18, p.1764-1768, 2006.

SOMANI, P. R.; RADHAKRISNAN, S. Sensitization effect in doped and undoped state of polypyrrole by methylene blue in solid state electrochemical cells. **Chemical Physics Letters**, v.379, p.401-405, 2003.

SPAIN, E.; KEYES, E. T.; FORSTER, J. R. Polypyrrole-gold nanoparticle composites for highly sensitive DNA detection. **Electrochimica Acta**, v.109, p.102-109, 2013.

SU, P. W.; SCHRIEFFER, R. J. Soliton dynamics in polyacetylene. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v.77, p.5626-5629, 1980.

SULTANA, I.; RAHMAN, M. M.; WANG, J.; WANG, C.; WALLACE, G. G.; LIU, H.-K. Indigo carmine (IC) doped polypyrrole (Ppy) as a free-standing polymer electrode for lithium secondary battery application. **Solid State Ionics**, v.215, p.29-35, 2012.

SUPRIYA, L.; CLAUS, O. R. Fabrication of electrodes for polymer actuators and sensors via self-assembly. **Macromolecular Science and Engineering Program**, p.619-622, 2004.

THAKUR, K. V.; MA, J. D. G.; LEE, S.P.; LU, X. Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications. **Advanced Materials**, v.24, p.4071-4096, 2012.

YIGITSOY, B.; VARIS, S.; TANYLI, C.; AKHMEDOV, M. I.; TOPPAL, L. Electrochromic properties of novel low band gap conductive copolymer. **Electrochimica Acta**, v.52, p.6561-6558, 2007.

YUAN, J. Y.; ADELOJU, B. S.; WALLACE, G. G. In-situ electrochemical studies on the redox properties of polypyrrole in solutions. **European Polymer Journal**, v.35, p.1761-1772, 1999.

ZANARDI, C.; THERZI, F. PIGANI, L.; HERAS, A.; COLINA, A.; PALOCIOS, L. J.; SEEBER, R. Development and characterization of novel composite electrode material consisting of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) including Au nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v.53, p.3916-3923, 2008.

ZHANG, H.; ZHONG, X.; XU, J. J.; CHEN, Y. H. Fe₃O₄/polypyrrole/Au nanocomposites with core/shell/shell structure: synthesis, characterization, and electrochemical properties. **Langmuir**, v.24, p.13748-13752, 2008.

ZHANG, J.; TU, P. J.; ZANG, D.; QIAO, Q. Y.; XIA, H. X.; WANG, L. X.; GU, D. CH. Multicolor electrochromic polyaniline-WO₃ hybrid thin films: One-pot molecular assembling synthesis. **Journal of Materials Chemistry**, v.21, p. 17316-17324, 2011.

ZHENG, W.; RAZAL, M.J.; SPINKS, M. G.; TRUONG, V. T.; WHITTEN, G. P. The role of unbound oligomers in the nucleation and growth of electrodeposited polypyrrole and method for preparing high strength, high conductivity films. **Langmuir**, v.28, p.10891-10897, 2012.

ZHOU, J.; RALSTON, J.; SEDEV, R.; BEATTIE, A. D. Functionalized gold nanoparticles: synthesis, structure and colloid stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.331, p.251-262, 2009.

ZMIJA, J.; MALACHOWSKI, J. M. New organic electrochromic materials and theirs applications. **Journal of Achievements Materials and Manufacturing Engineering**, v.48, p.14-23, 2011.

ZOPPI, A. R.; DE PAOLI, A.-M. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores perspectivas atuais. **Química Nova**, v.16, p. 560-569, 1993.

ZOTTI, G.; VERCELLI, B.; BERLINA, A. Gold nanoparticles linking polypyrrole and polythiophene: monolayers and multilayers. **Chemistry of Materials**, v.20, p.6509-6516, 2008.