

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

**AMANDA MARIANO NEVES**

SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE  
HIDRÓXIDO DE NÍQUEL SOBRE POLIPIRROL NANOESTRUTURADO

**SÃO PAULO**

**2017**

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

**AMANDA MARIANO NEVES**

**SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE  
HIDRÓXIDO DE NÍQUEL SOBRE POLIPIRROL NANOESTRUTURADO**

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado à Faculdade de Tecnologia  
de São Paulo como requisito para  
obtenção do título de tecnóloga em  
Materiais, na ênfase de Materiais  
poliméricos.

Orientadora:

Prof. Dra. Susana Inês Cordoba de  
Torresi

Supervisor do TCC:

Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva

São Paulo

2017

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Prof. Davinson Mariano da Silva pela dedicação de tempo e atenção durante a elaboração desse trabalho, por ter compartilhado comigo de seus conhecimentos e de ser, acima de um profissional, uma pessoa muito humana.

Agradeço a minha orientadora de iniciação científica Susana Inês Cordoba de Torresi e ao meu co-orientador Fernando Henrique de Carvalho Miguel e a todos os integrantes do Laboratório de Materiais Eletroativos do IQ-USP por terem me acolhido no grupo, ajudarem a desenvolver meus conhecimentos e a manipular os equipamentos que forneceram os dados presentes neste trabalho.

Agradeço aos meus pais por me darem todo o apoio necessário durante esses anos de graduação.

Agradeço ao prof. José Ângelo Bortoloto por sempre ter se mostrado preocupado e atencioso com o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

Muitos estudos, atualmente, são feitos acerca de sensores e biosensores em escala micro e nanométricas produzidos com base em uma matriz polimérica e uma partícula condutora associada a esta. O polipirrol, além de ser facilmente processado, permite o aproveitamento de uma grande área superficial, além de manter estável as fases das partículas de níquel. Este trabalho busca exteriorizar as características da união desses dois componentes, que se apresentam com resultados satisfatórios até o momento. Um dos sensores mais utilizados e conhecidos atualmente é o de glicose, usado, por exemplo, na detecção e quantificação da substância no sangue. O  $\text{Ni(OH)}_2$  é um composto apto a detectar glicose através de sua oxidação a  $\text{NiOOH}$ , que reage com a glicose quando formado. Com o intuito de otimizar essa detecção, utilizou-se polipirrol nanotubular como a estrutura para acomodar nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$ . Para obtenção do polipirrol em formato de nanofios, o alaranjado de metila é misturado a HCl para que este, com a diferença de pH, mantenha uma estrutura de nanofibras e seja utilizado como molde. Quando em meio neutro, o alaranjado volta a ser solubilizado, deixando assim apenas o polipirrol com formato de nanofios. Após a formação da estrutura do sensor, a glicose foi colocada em contato com o dispositivo e os resultados foram promissores, ocorrendo a detecção mesmo em quantidades muito baixas da substância comparado a outros sensores já documentados na literatura. A sensibilidade, contudo, ainda é baixa e, como perspectivas futuras, pretende-se melhorar o grau de sensibilidade do sensor e otimizar a aderência do filme.

Palavras chave: Nanoestrutura, polipirrol, níquel, sensor, glicose

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PAni	Polianilina
PPy	Polipirrol
BV	Banda de condução
BC	Banda de valência
Gli	Glicose

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1 Filmes poliméricos como sensores.....	10
2.2 Teoria da condução.....	11
2.3 Uso de polímeros condutores em sensores.....	13
2.3.1 A condução em polímeros .....	15
2.3.2 A dopagem de polímeros .....	16
2.3.3 Polímeros condutores comparado a outros materiais .....	17
2.4 Tipos de dopagem.....	19
2.4.1 Dopagem Redox.....	19
2.4.2 Dopagem sem a participação de íons dopantes .....	19
2.5 Tipos de polímeros condutores .....	20
2.5.1 Polianilina.....	20
2.5.1.1 A história da polianilina .....	20
2.5.1.2 Características da polianilina .....	21
2.5.1.3 Síntese da polianilina.....	23
2.5.1.4 Síntese química da polianilina .....	24
2.5.1.5 Síntese eletroquímica da polianilina.....	25
2.5.1.6 Dopagem da polianilina.....	25
2.5.1.7 Aplicações da polianilina.....	26
2.6 Polipirrol.....	27
2.6.1 Síntese eletroquímica do polipirrol.....	28
2.6.2 Síntese química do polipirrol .....	29
2.6.3 A condutividade do polipirrol.....	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 Fluxograma do procedimento experimental .....	32
3.2 Preparação dos nanofios.....	33
3.3 Polimerização do pirrol.....	35
3.4 Formação das nanopartículas de Ni(OH) <sub>2</sub> .....	38
3.5 Deposição das nanopartículas de Ni(OH) <sub>2</sub> no filme de polipirrol .....	40
3.6 Voltametria do filme de polipirrol .....	42
3.7 Detecção de glicose .....	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	45

4.1 Polimerização do pirrol.....	46
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	46
4.3 Eficiência do sensor .....	48
5 CONCLUSÕES .....	51
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

## 1 INTRODUÇÃO

Polímeros condutores são cada vez mais utilizados no estudo e aplicação de sensores químicos e eletroquímicos. A possibilidade de se chegar a tamanhos micro e nano e possuir uma estrutura tridimensional e muitas vezes porosa, permite-se chegar a níveis de sensibilidade muito altos. [17] O polipirrol empregado no sensor de glicose age como estabilizante das fases das nanopartículas de níquel quando dopado, e exerce a função de aumentar a área superficial eletroativa para uma maior sensibilidade do dispositivo.

Atualmente a quantidade de estudos acerca de polímeros condutores e em escala micro e nanométrica é grande. Além de serem utilizadas partículas de níquel em associação com o polímero, outra agregação comumente feita a esses materiais são os nanotubos de carbono. [18] O polipirrol apresenta-se como uma matriz que garante estabilidade para a fase do níquel fazendo com que assim o sistema seja mais eficiente. Apesar de existirem muitas pesquisas acerca de sensores de glicose, este trabalho busca características específicas da combinação desses dois materiais, levando em conta que, enquanto a maioria dos sensores de glicoses são enzimáticos, este não é e a possibilidade de usar um polímero condutor, como o polipirrol, permite uma área de superfície eletroativa maior, comparado a outros materiais condutores.

Neste trabalho serão reproduzidos diversos filmes de polipirrol à base de nanopartículas de hidróxido de níquel com alternância nos parâmetros experimentais como potencial utilizado para realizar a migração das nanopartículas para o filme de polipirrol e para realizar a análise da quantidade de nanopartículas depositadas. Será verificada a eficiência do sensor por meio da análise de sua sensibilidade e limite detecção. Os resultados obtidos serão relacionados a morfologia do material e, a partir disso, averiguar como pode-se otimizar o sistema.

Na seção 2 será apresentada uma visão sobre os principais polímeros condutores estudados e suas aplicações em sensores, para melhor compreensão da parte experimental deste trabalho. Na seção 3 são mostradas as sínteses de caracterização do sensor e como ele atua na detecção de glicose. Na seção 4 serão exibidos os resultados e discussões acerca dos



experimentos e as discussões a respeito destes. Na seção 5 serão expostas as conclusões quanto ao trabalho e a visão de trabalhos futuros.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Filmes poliméricos como sensores**

Os filmes poliméricos usados como material matriz para produção de sensores tem recebido especial atenção nos últimos anos. A aplicação desse material permite alcançar campos de aplicação antes muito difíceis usando apenas materiais condutores, devido ao seu baixo custo e ao poder de manipular o material para determinado uso. Um exemplo dessa aplicação pode ser considerado para detectar o índice de acidez em frutas e o controle da qualidade de alimentos e bebidas.

O material polimérico permite ser usado como matriz isolante para a introdução de partículas eletricamente condutoras e sensíveis. O material usado dessa maneira já pode ser utilizado como piezo elétricos, adesivos condutores, sensores químicos, entre outros. Além do menor custo, em relação aos materiais metálicos, podemos apresentar como vantagem resistência à corrosão, menor densidade e maior facilidade quanto à processabilidade.

Apesar da facilidade de controle no processamento para produzir filme finos para sensores, algumas variáveis devem ser levadas em consideração como a porosidades, espessura, porosidade e a dimensão da área superficial que comportará as partículas sensíveis. Além disso, é necessário garantir a menor perda e desgaste possível do material e que as partículas eletroativas fiquem aderidas a ele.

Entre as partículas condutoras que podem ser usadas estão incluídas, como exemplo, partículas metálicas, nanofolhas de grafite, negro de fumo e nanotubos de carbono. No presente trabalho feito em laboratório o material utilizado como condutor foram nanopartículas de níquel.

O fator determinante para a condução e sensibilidade do material, é quantidade de partículas condutoras aderidas a ele e como estas estão distribuídas. É considerado o fato de existir uma quantidade crítica para que a sensibilidade comece a se manifestar [1, 2].

## 2.2 Teoria da condução

Os polímeros já existem há muito tempo, podem ser encontrados tanto de forma natural ou sintética, mas foi apenas nos anos 50 que começou a assurgir a ideia de se introduzir cargas elétricas com o objetivo de aliar a condutividade com as propriedades mecânicas desse material.

Os primeiros polímeros condutores eram chamados de polímeros condutores extrínsecos, pois mantinham suas propriedades iniciais e apenas eram introduzidas cargas, como negro de fumo, fibras metálicas ou fibra carbono, que garantiam a condutividade do material. Recentemente foi descoberto que o próprio polímero pode ser um material condutor sem a introdução de cargas, a estes materiais é dado o nome de polímeros condutores intrínsecos.

Os polímeros condutores são capazes de transparecer propriedades elétricas, ópticas e magnéticas semelhantes a de materiais metálicos e semicondutores, por isso muitas vezes são chamados de materiais sintéticos.

O mecanismo de condução desses materiais se baseia em sua estrutura formada por cadeias de carbono com ligação dupla  $C=C$ . O fluxo de elétrons que permite a propriedade condutora do material se dá pelas ligações p, esses elétrons podem ser removidos ou adicionados com facilidade com imposição de uma determinada quantidade de energia, essa movimentação leva ao surgimento de íons poliméricos. [3]

Para fazer com que a cadeia polimérica comece o processo de liberação de elétrons, assim como nos semicondutores, é necessário inserir um agente de transferência de carga, conhecido como dopante responsável por doar ou receber elétrons gerando um fluxo elétrico. No entanto, nos polímeros, a quantidade de dopante inserida chega a ser muito maior que nos semicondutores, podendo representar cerca de até 50% do peso do material.

A condutividade dos polímeros é explicada com base no modelo das bandas. Para explicar como a condutividade ocorre nos polímeros, antes vai ser explicado o modelo das bandas. [6]

A corrente elétrica se dá pela capacidade do material de fazer com seus elétrons migrem de uma região para outra, também chamada de carga elétrica. Existem dois tipos de condução: quando a condução se dá por elétrons é

chamada de condução eletrônica e quando se dá por íons é chamada de condução iônica. A condução elétrica ocorre nos metais e na grafita e a condução iônica pode ocorrer, por exemplo, em um sal fundido ou em uma solução de eletrólito.

Um material isolante não conduz eletricidade ou calor por possuir resistência muito alta. Nos materiais condutores, a condução de eletricidade e calor aumentam com a temperatura. Nos semicondutores a condução diminui quando se aumenta a temperatura e os supercondutores possuem resistência igual a zero.

Para entender o funcionamento de condutores metálicos, isolantes e semicondutores, é necessário entender a teoria dos orbitais moleculares. Essa teoria considera esses materiais como uma molécula grande e considera que seus elétrons de valência ocupam orbitais deslocalizados pelo sólido.

Nos metais a energia dos orbitais vizinhos é muito próxima e, por isso, pouca energia é necessária para excitar os elétrons dos orbitais preenchidos superiores para a banda de condução. Os elétrons podem mover-se livremente e assim conduzir corrente elétrica.

Nos compostos metálicos os orbitais que formam as bandas de condução não são completamente preenchidos, o que permite o fluxo de elétrons.

Quando a temperatura é muito alta, os elétrons ficam muito agitados e desorganizados e por isso não conseguem manter um fluxo contínuo que conduza eletricidade.

Nos materiais isolantes os elétrons de valência completam orbitais moleculares para formarem uma banda de valência, no entanto, diferentemente dos metais, há um grande espaço entre a banda de valência e a de condução, o que faz com que seja necessária muita energia para os elétrons serem excitados, por isso não conduzem eletricidade ou calor.

Os compostos iônicos não conduzem eletricidade por não possuírem orbitais moleculares.

Nos semicondutores a banda de condução e de valência têm energias próximas assim quando é fornecida energia ao material um elétron pode passar da banda de valência para a banda de condução e nessa podem se deslocar

pelo sólido. Este caso geralmente ocorre em semicondutores intrínsecos, os que são formados apenas pelo material puro, sem nenhum tipo de dopante.

Os semicondutores extrínsecos são aqueles dopados com algum elemento para poder aumentar a condutividade.

Nos semicondutores do tipo N os elétrons a mais ocupam a banda de condução, o que permite a movimentação de elétrons.

Nos semicondutores do tipo P, o sólido tem menos elétrons na banda de valência pro isso ela está incompleta. Esses vazios permitem com que haja fluxo de corrente. [14]

### **2.3 Uso de polímeros condutores em sensores**

Os polímeros condutores são caracterizados por possuírem ligações alternadas entre simples e dupla, essa última também chamada de ligação conjugada. Com o uso de dopantes, é possível desvencilhar uma das ligações fazendo surgir elétrons livres capazes de conduzir calor e eletricidade semelhante a de materiais metálicos. Tornando assim, o material polimérico com propriedades ópticas, magnética e elétricas semelhantes a de materiais condutores e diferentes de polímeros convencionais. A descoberta desses materiais como condutores nas ultimas décadas tem aumentado de forma expressiva o estudo em torno deles e como podem ser usados como sensores e biosensores.

As cadeias poliméricas de polímeros condutores, como citado anteriormente, são caracterizadas por exibirem ligações duplas e simples, essas com ligações do tipo s e do tipo p. As ligações do tipo p são caracterizadas por serem mais fracas com relação as do tipo s e, por isso, são mais fáceis de serem removidas. Esses elétrons, consequentemente, conduzirão energia. Essa quebra de ligação pode ser feita através da dopagem, em analogia com os semicondutores, ou por meio da remoção de elétrons que gerará uma vacância a qual outro elétron ocupará esse lugar, gerando o fluxo desejado.

Para explicar a condutividade elétrica de qualquer material, é utilizado o princípio da teoria das bandas. A teoria afirma que quando um sólido é formado

por uma junção de átomos e cada orbital se subdivide em estados de energia muito próximos, obedecendo ao princípio da exclusão de Pauli de que dois elétrons de mesmo spin não ocupam o mesmo nível de energia.

As bandas são formadas por esses estados de energia, sua largura e formato dependem dos átomos que a compõe e da distância de equilíbrio entre eles. A localização dos elétrons é ditada pelo estado de menor energia até o estado de maior energia, esse último é chamado de energia de Fermi.

Essa distribuição dos elétrons de acordo com níveis de energia leva à formação de duas bandas de energia. A banda de valência (BV) é a banda que contém elétrons no menor estado de energia, também chamados de elétrons de valência. E a banda de condução (BC) é formada por elétrons de maior energia. Devido a essa distribuição dependente do nível de energia dos elétrons podem existir bandas vazias ou parcialmente preenchidas.

A distância entre as bandas é determinada de acordo com o tipo de material. Este vazio não possui elétrons e é chamado de banda proibida, hiato ou gap.

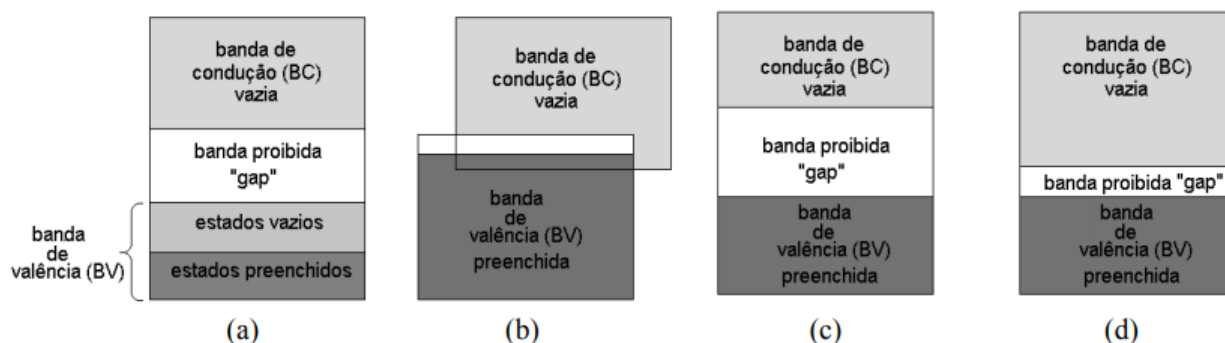


Figura 1: ilustração representando o modelo de bandas de energia. (a) BV parcialmente preenchida (típica de metais que têm um único elétron no subnível s como o cobre); (b) BV totalmente preenchida e sobrepondo BC (este tipo de banda é comum quando há superposição de subníveis durante a formação de ligação química, por exemplo, no magnésio metálico); (c) BV totalmente preenchida e uma banda larga de energia proibida separando-a de BC (isolantes); (d) BV totalmente preenchida e uma banda estreita de energia proibida separando-a de BC (semicondutores)

Nos semicondutores, para que ocorra condução, é necessário que um elétron ganhe energia suficiente para ir da banda de valência para a banda de condução, chegando próximo a valores de energia da energia de Fermi.

Quando o elétron consegue vencer o espaço vazio da banda proibida e chegar à banda de condução, ele deixa um espaço vazio na banda de valência, chamado de vacância e este espaço vazio pode ser preenchido por outro elétron que sofrerá o mesmo percurso.

### **2.3.1 A condução em polímeros**

As ligações duplas em polímeros formam uma sobreposição de nuvens eletrônicas que, conseqüentemente, se responsabilizam pela condução elétrica. Os dopantes incorporados à cadeia levam à deslocalização de cargas positivas ou negativas devido ao efeito de redução e/ou oxidação.

Os primeiros estudos sobre polímeros condutores acreditavam quem a condução destes materiais era explicada pelo modelo de bandas, quando um elétron passava da banda de valência para a banda de condução. No entanto, a descoberta de polímeros condutores com cadeias aromáticas, como por exemplo, o polipirrol, o politiofeno e o poli(p-efenileno) fez mudar essa convicção, ao constatar que a condução de carga nesses polímeros estava ligada a portadores de carga de spin nulo e não somente a movimentação de elétrons desemparelhados. A formulação dessa hipótese veio através da consideração de transporte de carga por meio dos defeitos estruturais da cadeia polimérica, tendo origem durante sua polimerização ou durante a oxidação/redução. Durante a oxidação ou redução pode-se adicionar ou remover um elétron gerando a formação de cátions com spin nulo e chegar à conclusão de que a condução envolve apenas bandas totalmente preenchidas no estado fundamental.

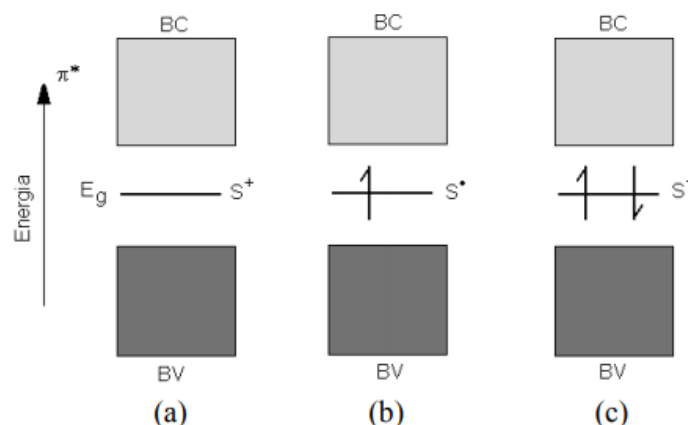


Figura 2: Sólitos positivo (a), neutro (b) e negativo (c): o sólito localiza-se num nível de energia equivalente à metade da largura da banda de energia proibida. Os sólitos positivos e negativos são formados, respectivamente, através da dopagem do tipo-p e tipo-n, e têm spin zero.

### 2.3.2 A dopagem de polímeros

Comparado aos semicondutores inorgânicos, a dopagem de polímeros orgânicos apresenta alguns aspectos diferentes. Um desses aspectos é quantidade de material dopante introduzido, enquanto os semicondutores apresentam quantidades na ordem de  $10^{-5}$ - $10^{-8}$ , os polímeros orgânicos apresentam uma quantidade muito maior de  $10^2$ - $10^{-1}$  (mol/mol de monômeros). Outra característica é que os átomos ou moléculas adicionados não substituem os integrantes da cadeia polimérica original.

A ideia na dopagem de polímeros condutores é que a cadeia sofra o processo de oxidação ou redução e que o dopante permaneça na cadeia ajudando a fornecer esses elétrons livres.

A vacância gerada pela movimentação de um elétron da banda de valência não é deslocalizada por completo como seria esperado devido à teoria das bandas. Quando um elétron é removido de um átomo de carbono, forma-se um cátion-radical, chamado de pôlaron que é localizado parcialmente por causa da força de atração coulômbica em relação ao seu contra-íon e também a sua deslocalização comparado à posição na molécula neutra. Em relação à carga positiva, os contra-íons sofrem atração coulômbica, por isso tem mobilidade baixa, nessa situação, para que um pôlaron se mova nos campos próximos aos contra-íons, é necessária uma grande concentração



de contra-íons. Esse evento explica porque é necessário um nível de dopagem maior em polímeros condutores do que em semicondutores iônicos.

### 2.3.3 Polímeros condutores comparados a outros materiais

A condutividade é um parâmetro que serve de comparação entre um material e outro, sua unidade de medida é escrita em siemens por centímetro (S/cm). Os valores de condutividade podem variar muito entre um material e outro, tendo 32 ordens de magnitude.

Como um exemplo de comparação, os melhores condutores apresentam valores entre  $10^{10}$  S/cm a  $10^6$  S/cm e os melhores isolantes valores próximos de  $10^{-22}$  S/cm. Os condutores intermediários um valor acerca de  $10^5$  S/cm e os semicondutores com valores que variam entre  $10^{-8}$  a  $10^6$  S/cm.

A figura abaixo demonstra uma comparação de valores de condução entre polímeros condutores e isolantes:

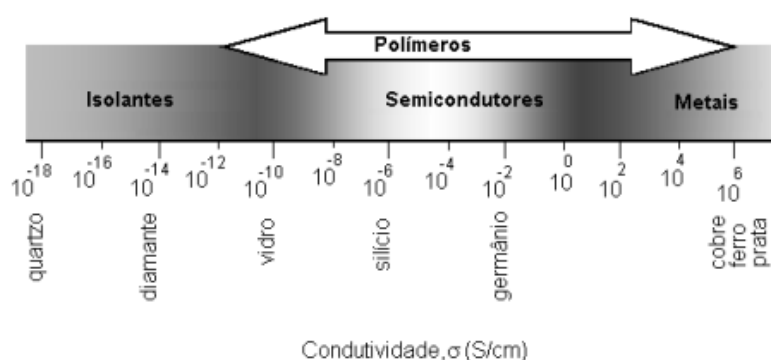


Figura 3. Escala de condutividade onde se compara os valores apresentados para polímeros condutores e materiais isolantes, semicondutores e condutores tradicionais

A condutividade é fator determinante para expressar a que classe pertence um material e qual seu campo de utilização. É a base que diferencia um polímero convencional de um condutor. [6]

A dopagem pode transformar um polímero que possui condutividade na faixa de  $10^{-10}$  a  $10^{-5}$  S/cm para uma condutividade em valores próximos de um material metálico acerca de  $10^4$  S/cm. Para mudar as propriedades do material eletronicamente, eletricamente e magneticamente, basta apenas uma

adição controlada de dopante normalmente menos ou igual a 10%. A condutividade do polímero pode variar em qualquer valor do estado não dopado, dopado, isolante, semicondutor ou supercondutor.

Estruturalmente, um polímero dopado possui uma cadeia com elétrons  $\pi$  deslocalizados, enquanto que em um polímero não dopado pode ter uma cadeia conjugada sem ser modificada, como por exemplo, o poli(trans-acetileno). Ou pode possuir uma cadeia não conjugada que será conjugada apenas depois da dopagem do tipo-p. Ou também há o caso da cadeia não conjugada, como a esmeraldina, que se torna conjugada apenas depois da adição da dopagem com ácido protônico. [23]


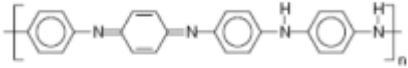
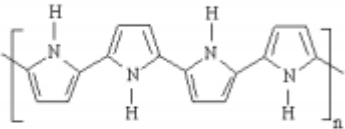
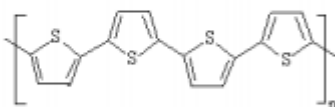
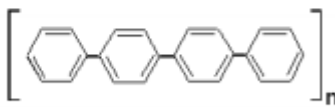
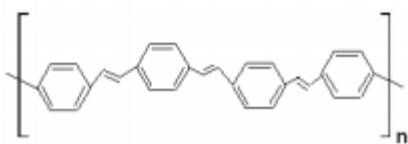
Polímero Condutor	Condutividade (S/cm)
 <b>Poliacetileno</b>	$10^3$ a $10^6$
 <b>Polianilina</b>	$10$ a $10^3$
 <b>Polipirrol</b>	600
 <b>Politiofeno</b>	200
 <b>Poli(p-fenileno)</b>	500
 <b>Poli(p-fenileno vinileno)</b>	1

Tabela 1: Estrutura de alguns polímeros condutores e seus valores de condutividade

## 2.4 Tipos de dopagem

### 2.4.1 Dopagem Redox

A dopagem redox está associada a dopagens do tipo p e do tipo n, ela pode ocorrer em qualquer tipo de polímero desde que ocorra aumento ou diminuição no número de elétrons associados à cadeia polimérica.

Um exemplo de dopagem do tipo p pode ser o tratamento do poli(trans-acetileno), trans-(CH)<sub>x</sub>, através de um agente oxidante como iodo.

E um exemplo de dopagem do tipo n pode ser a oxidação anódica por meio da imersão de um filme de trans-(CH)<sub>x</sub> numa solução de LiClO<sub>4</sub> em carbonato de polipropileno. Nesse tipo de dopagem ocorre redução parcial das ligações do tipo π em um polímero orgânico.

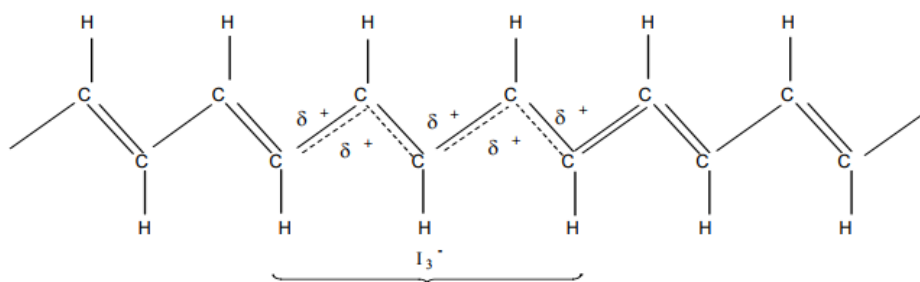


Figura 4: Dopagem tipo p. Aproximadamente 85% da carga positiva é deslocalizada de cerca de quinze unidades de CH (neste esquema apenas de 5 por questão de simplicidade - simplificação) para formar um sólton positivo

### 2.4.2 Dopagem sem a participação de íons dopantes

Em todos os tipos de dopagem, seja do tipo p ou n, os contra-íons são inseridos na cadeia para criar estabilidade na carga total da cadeia polimérica, sejam eles introduzidos de forma química ou eletroquímica. No entanto, há casos em que as espécies dopantes são geradas com características similares, em relação ao aspecto espectroscópico, semelhantes a dos polímeros que contêm íons dopantes e nestes casos não se faz o uso de contra-íons durante a dopagem. Esse procedimento não é obtido por meio de dopagens químicas ou eletroquímicas e são eles a fotodopagem e a dopagem por injeção de cargas.

A fotodopagem ou dopagem induzida por luz é obtida através da exposição de um polímero à radiação luminosa que possua energia maior que a energia necessária para ultrapassar o limite energético da banda de proibida. A fotodopagem ocorre quando o elétron ganha energia suficiente para transpor esse vazio da banda proibida e desde que os outros elétrons não ocupem os vazios deixados por esses, sendo assim, necessário um sistema de emissão de radiação contínua para continuar o sistema.

Outra dopagem sem a presença de íons dopantes é a chamada dopagem por injeção de carga. Ela é tipicamente obtida através da exposição do polímero condutor em um sistema conhecido como metal/isolante/semicondutor (MIS). Nesse arranjo há envolvimento de um polímeros condutor e um semimetal separados por uma camada fina de um isolante de alta resistência dielétrica. Quando se aplica um potencial ajustado, é possível gerar uma camada de cargas que induza a formação de cargas no polímero condutor sem a presença de um íon dopante. [6]

## **2.5 Tipos de polímeros condutores**

### **2.5.1 Polianilina**

#### **2.5.1.1 A história da polianilina**

A polianilina, também conhecida como Pani, foi citada pela primeira vez na literatura por H. Letherby em 1862, porém era conhecida desde 1834 e, provavelmente, usada para tingir algodão. Entre 1910 e 1912 foram reconhecidos e descritos vários estados de oxidação da polianilina. Até então não eram reconhecidas as propriedades elétricas do material, a partir da década de 80, as propriedades condutoras do material foram reconhecidas e seu estudo teve um avanço significativo. Desde então, houve um grande número de artigos publicados e estudos feitos sobre a polianilina. O interesse diante do material se tornou grande devido a suas propriedades, baixo custo do material, fácil processamento e estabilidade das formas condutoras. Esse

investimento em estudos tornou a polianilina no primeiro polímero condutor a ser comercializado.

### **2.5.1.2 Características da polianilina**

A polianilina é considerada o polímero condutor mais estudado que existe, sua fama se deve a sua facilidade de polimerização e dopagem, facilidade de caracterização e estabilidade em parâmetros ambientais. Outra característica é que a polianilina pode ser dopada por protonação sem que ocorra alternância no número de elétrons da cadeia polimérica. É relatado na literatura que o primeiro polímero condutor a ser descoberto foi o poliacetileno, igualando seu valor de condutividade ao cobre de  $10^5$  S/cm, no entanto, sua instabilidade térmica e difícil processamento, tem feito que outros polímeros sejam mais estudados.

A polianilina possui vários estados de oxidação em relação a sua cadeia original. Alguns desses estados mais famosos são chamados: esmeraldina leucoesmeraldina, protoesmeraldina, e pernigranilina.

A fase esmeraldina é quando a polianilina não é ainda oxidada e caracterizada por ser isolante. Quando essa fase reage com ácido, ela é transformada de esmeraldina para sal esmeraldina, que é a fase condutora da polianilina apresentando maiores valores de condutividade, por volta de 10 a  $10^3$  S/cm.

A fase leucoesmeraldina e a pernigranilina também podem ser protonadas, no entanto não são espécies condutoras.

A polianilina quando dopada forma cátions radicais que, consequentemente, dão origem à banda de condução baseada em polarons.

A dopagem da polianilina na submissão em um meio aquoso se dá pela seguinte maneira: os íons  $H^+$  na solução interagem com o átomo de nitrogênio presente na estrutura da polianilina retirando um elétron deste e formando uma carga positiva. Este elétron restante irá migrar pela cadeia por meio de ressonância até atrair um elétron de outro nitrogênio da cadeia. Essa transferência de cargas ocorre através das duplas ligações da cadeia da polianilina.

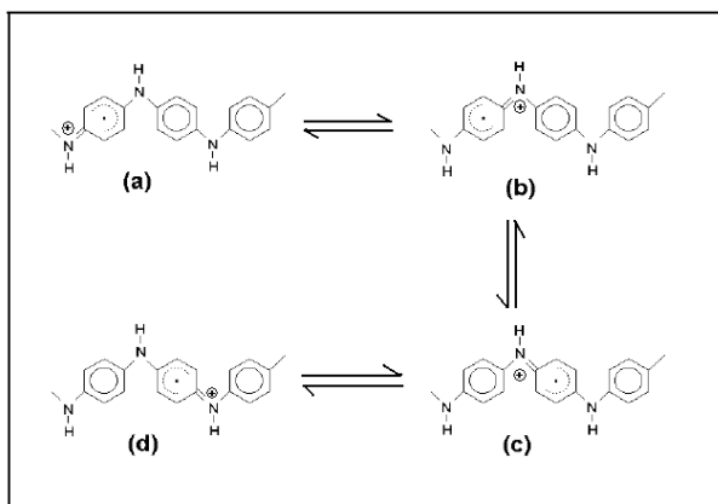


Figura 5: Mecanismo de condução da polianilina baseada no meio pôlaron

A polianilina é representada por meio de uma fórmula convencional de sua estrutura não dopada composta por duas partes denominadas  $y$  e  $(1-y)$ , as quais representam unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas respectivamente. Os valores de  $y$  podem variar de 1 a zero. O valor 1 representa o polímero completamente reduzido, contendo apenas nitrogênios amina e o valor zero representa o polímero completamente oxidado, contendo nitrogênios imina.

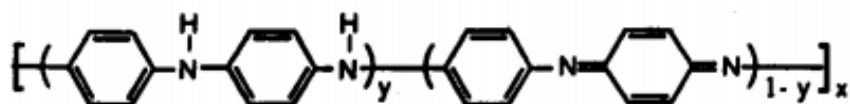


Figura 6: Fórmula estrutural generalizada da polianilina mostrando as formas reduzida ( $y$ ) e oxidada ( $1-y$ )

A nomenclatura dada aos estados de oxidação da polianilina é formulada em acordo com esse valor que  $y$  assume. Por exemplo pode-se citar a leucoesmeraldina assumindo o valor de 1 (completamente reduzida); a protoesmeraldina valor de 0,75 (parcialmente oxidada); a esmeraldina valor de 0,5 (semi oxidada) ; a nigranilina 0,25 (parcialmente reduzida) e a pernigranilina zero (completamente oxidada). [5]

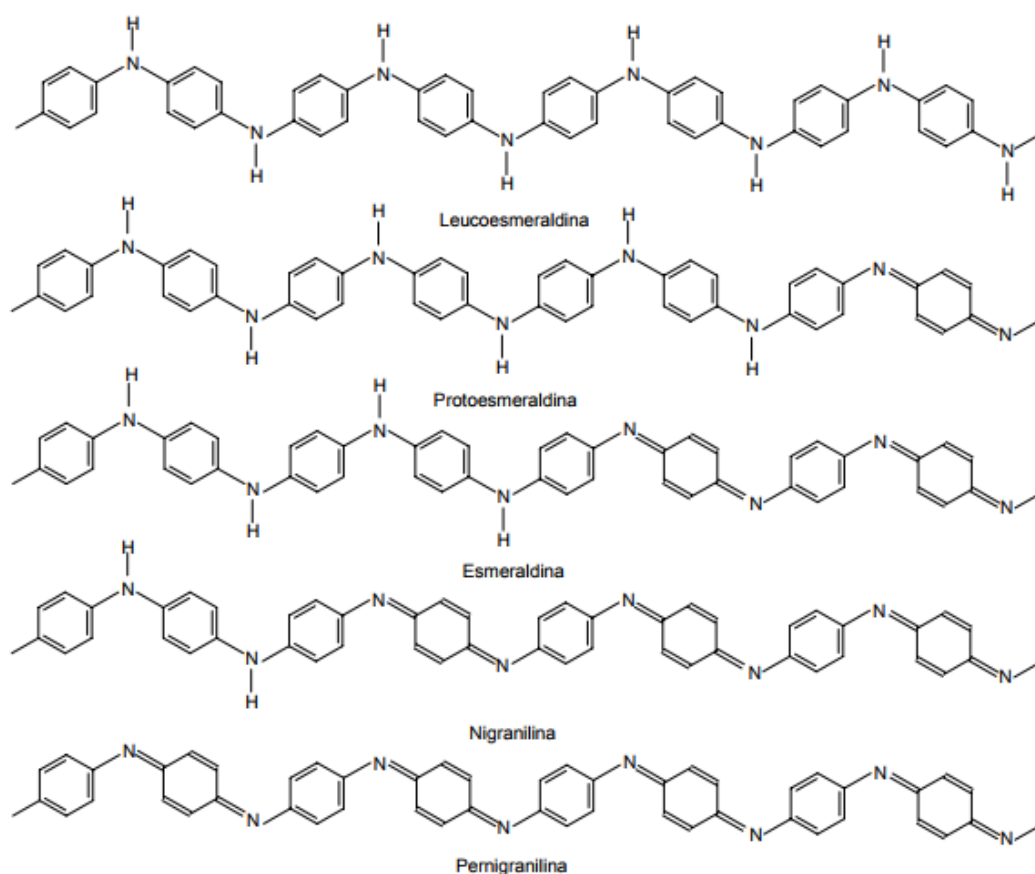


Figura 7: Estados de oxidação da polianilina com suas respectivas nomenclatura

A polianilina quando totalmente oxidada não é condutora, diferentemente de outros polímeros condutores. A Pani se torna um material em ótimas condições de condução quando oxidado parcialmente e protonado gerando portadores de carga, principalmente na forma esmeraldina.

A polianilina também pode ser dopada por agentes dopantes, como o iodo, mas gera uma condutividade relativamente baixa comparada à dopagem por protonação. [6]

### 2.5.1.3 Síntese da polianilina

Existem dois métodos de sintetizar a polianilina, um é o método químico e o outro eletroquímico. A vantagem da síntese química é que produz um polímero de alta massa molar e pode ser obtido de maneira direta no estado dopado. Porém exige um número maior de etapas, também como o uso maior de solventes e reagentes. A síntese eletroquímica produz um filme polimérico

fino sobre um eletrodo que pode ser usado tanto para caracterização do material como para desenvolver um novo dispositivo. Além disso, demanda de uma única etapa e um número menor de reagentes. No entanto, produz um filme polimérico de baixa massa molar e também com uma área limitada à área do eletrodo, sendo mais indicado para estudo das propriedades físicas e aplicações.

É interessante ressaltar que a resistência mecânica e a condutividade elétrica aumentam consideravelmente quanto maior o peso molecular, sendo mais usadas polianilinas com essa característica em aplicações industriais.

A facilidade da síntese como o baixo custo do material faz com que o procedimento seja economicamente viável.

#### **2.5.1.4 Síntese química da polianilina**

Existem vários meios em que a síntese química da polianilina pode ocorrer, entre eles, alguns reagentes oxidantes estão  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$  e entre alguns ácidos pode-se citar  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ . Pode-se incluir também alguns poliácidos como poli(vinil sulfônico).

O meio mais utilizado para a síntese é o peroxidissulfato de amônio em soluções aquosas de  $\text{HCl}$  com pH entre 0 e 2 e a concentração de monômeros varia de 0,01 a 2M. Genies et Alii estudou que uma grande concentração de reagentes poderia causar degradação do polímero, mostrando a dificuldade de se obter um bom resultado da síntese atrelada a uma boa solubilidade.

MacDiarmid et Alii utilizou uma técnica de polimerização da anilina muito citada na literatura. Obteve-se uma polianilina analiticamente pura utilizando uma razão molar entre agente oxidante e monômero igual a 0,25. O procedimento gera como resultado um pó verde escuro chamado sal de esmeraldina, no qual 42% dos nitrogênios presentes estão protonados. Este polímero pode ser desprotonado utilizando uma solução aquosa de hidróxido de amônio de concentração 0,1 a 0,5M resultando em um pó azul escuro metálico que é a forma básica da esmeraldina chamada de base esmeraldina.



Essa descoberta despertou o interesse de vários estudiosos em um polímero condutor completamente solúvel em meios orgânicos e com condutividade alta. Dependendo das características que se deseja obter no produto final, o meio e o tipo de dopante podem ser alterados devido à facilidade de processamento.

Outro modo de se obter a polianilina com um alto peso molecular é adicionando-se um sal inerte ao meio reacional onde cresce a cadeia polimérica, esse sal blinda as cargas positivas dos sítios de crescimento da cadeia polimérica facilitando a adição e aproximação dos monômeros.

#### **2.5.1.5 Síntese eletroquímica da polianilina**

A condição de síntese eletroquímica influenciam as características eletroquímicas e morfológicas do filme polimérico formado, também como suas propriedades.

A síntese eletroquímica se dá pela oxidação anódica da anilina sobre um metal inerte como ouro ou platina. O método mais usado é o de corrente e potencial e para esse caso usam-se comumente valores de potencial controlados entre 0,7V e 1,2V. Ou também pode ser usada a técnica de voltametria cíclica com valores de potencial ciclados entre -0,2V e 1,2V com velocidade de varredura de potencial de 10 a 100mV/s. O eletrólito é uma solução ácida que pode ser de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, por exemplo e interfere diretamente nas propriedades do polímero como a eletrodeposição e o peso molecular do polímero.

#### **2.5.1.6 Dopagem da polianilina**

A dopagem da polianilina constitui um novo conceito para polímeros condutores, até então só eram conhecidas dopagens que envolviam oxidação ou redução da cadeia, diminuindo assim, os elétrons associados a ela. O polímero pode ser dopado com um ácido dopante não oxidante que não interfere no número de elétrons associados à cadeia.

A polianilina é um polímero que, quando protonado, na base esmeraldina em solução aquosa 1M de HCl, aumenta sua condutividade em

até dez ordens de grandeza levando à formação do sal hidrocloreto de esmeraldina.

A condutividade do material não se altera quando ele é exposto ao ar durante longos períodos de tempo, no entanto, a desprotonação ocorre de maneira reversível quando em um tratamento com uma solução aquosa básica como, por exemplo,  $\text{NH}_4\text{OH}$  a 1M.

Estudos de ressonância paramagnética eletrônica confirmam que a polianilina dopada em seu estado máximo, de 50%, possui altas propriedades paramagnéticas. Esses mesmos estudos indicam que a polianilina dopada forma cátions radicais que originam uma banda de condução polarônica.

Quando o material atinge nível de dopagem maior do que 50%, alguns sítios da cadeia tornam-se protonados enquanto outros permanecem desprotonados, a condutividade do material se baseia nestes casos nas chamadas “ilhas metálicas” dispersas em um material não condutor. Nesses casos, a condutividade depende do vencimento dessas barreiras de energia pelos portadores de carga.

Os outros polímeros condutores apresentam íons de carbono, no entanto, o sal de esmeraldina diferencia-se destes polímeros pois a carga positiva reside essencialmente no átomo de nitrogênio.

#### **2.5.1.7 Aplicações da polianilina**

Entre as inúmeras aplicações dos polímeros condutores, a polianilina se destaca pela sua estabilidade química, facilidade de dopagem e processabilidade unida a sua condutividade elétrica. Entre alguns usos do material, pode-se citar: recobrimento condutor para fibras têxteis e para eliminação de carga estática na microeletrônica; proteção contra corrosão de aço utilizando filmes de polianilina com epóxi, diminuindo muito a taxa de corrosão quando é utilizado apenas epóxi.

## 2.6 Polipirrol

Desde a descoberta dos polímeros condutores, o estudo acerca deles nas últimas décadas tem crescido de maneira significativa e sendo usados na incorporação de baterias recarregáveis, supercapacitores, sensores revestimentos anticorrosivos, entre outras aplicações.

Dentre os diversos polímeros condutores utilizados, o polipirrol, também descrito como PPy, tem se destacado em estudos e aplicações comerciais devido a sua alta estabilidade química, elevada condutividade elétrica e facilidade de síntese. Contudo, o PPy apresenta baixa processabilidade por ser insolúvel e infusível e com baixa estabilidade térmica, por isso tem sido alvo de incorporações junto a polímeros isolantes ou intercalado com materiais inorgânicos para ficar mais estável termicamente.

Os filmes de polipirrol podem ser obtidos na forma oxidada através da síntese eletroquímica e introdução de contra-íons para manter a neutralidade eletrônica do sistema. As propriedades do polipirrol em sua forma final são influenciada pela natureza do contra-íon introduzido, podendo ser mais um critério para a escolha do resultado final dependendo de sua aplicação.

A síntese eletroquímica desse material já apresenta diversos estudos ou resultados, porém a interação deste com elétrons ou fótons ainda é pouco conhecida, contudo é de extrema importância um estudo mais aprofundado, pois estes polímeros podem ser expostos à radiação quando utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos, esse fenômeno pode gerar fragmentação e degradação do polímero quando expostos a um feixe de elétrons ou fótons, contando que estes podem causar mudanças indesejáveis nas propriedades físicas e/ou químicas destes materiais.

Estes estudos envolvendo interação de filmes poliméricos com fótons e elétrons tem despertado grande interesse, porém poucos grupos de estudiosos têm levantado a fundo essa questão, até os momentos atuais pode se comprovar a mudança física e química de materiais poliméricos influenciada pela radiação por meio de técnicas eletroquímicas e morfológicas.

### **2.6.1 Síntese eletroquímica do polipirrol**

O polipirrol foi sintetizado pela primeira vez em 1919 por A. Angeli e L. Alessandro pela oxidação química do pirrol, no entanto o primeiro artigo publicado descrevendo as propriedades condutoras do material foi publicado somente em 1968.

A síntese foi feita pela primeira vez usando por meio da síntese eletroquímica usado um eletrodo de platina e uma solução de polipirrol em ácido sulfúrico 0,1M. A eletroquímica vem sendo desde então o método mais utilizado para obtenção do polipirrol com melhorias sendo estudadas e aplicadas no processo.

Como já dito anteriormente, o contra-íon tem uma influência notável na condutividade, solubilidade, morfologia e nas propriedades mecânicas do polipirrol. Por exemplo, o contra-íon perclorato em relação ao contra-íon oxalato aumenta a condutividade do polipirrol em até dez ordens de grandeza.

Os filmes de polipirrol comercialmente disponíveis geralmente apresentam condutividade em torno de 15S/cm. Outros fatores que podem influenciar as propriedades dos filmes de polipirrol são o número de ciclagem do eletrodo e a mobilidade dos contra-íons.

Em uma polimerização eletroquímica típica é comumente utilizado 0,01-1M do monômero e 0,1-2M de dopante. Os eletrodos comumente usados são de aço inoxidável ou platina e a polimerização ocorre sob potencial constante, de aproximadamente 0,8. [6]

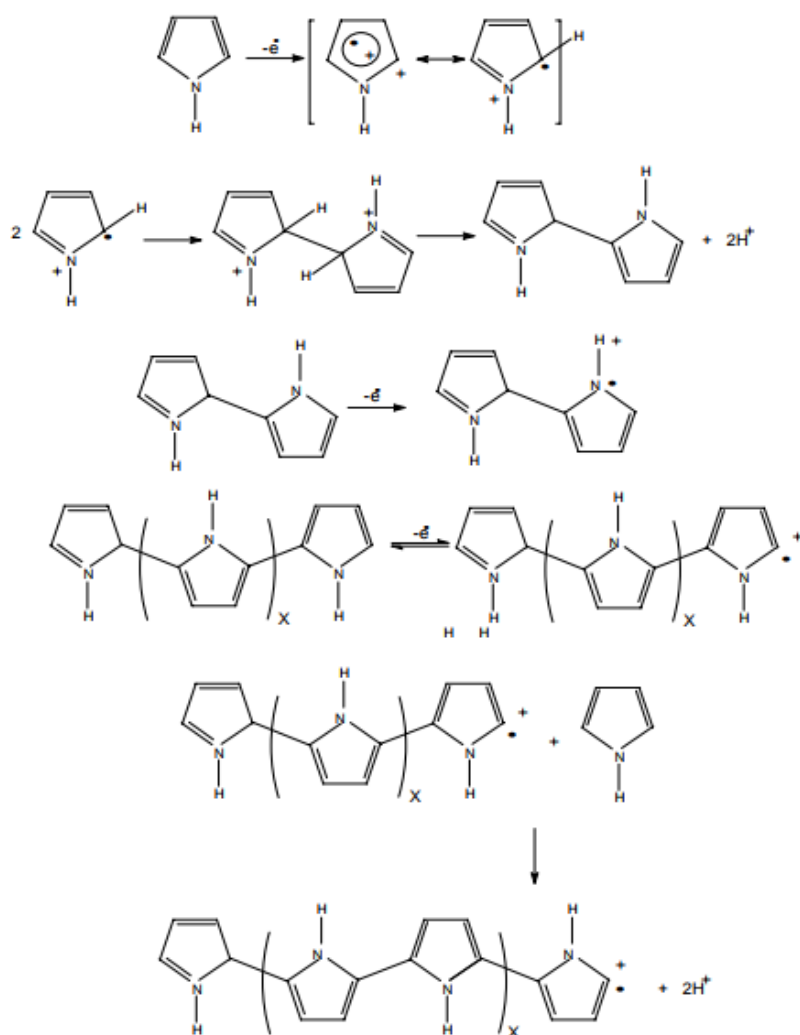


Figura 8: Mecanismo de condução eletroquímica do polipirrol

### 2.6.2 Síntese química do polipirrol

Além da síntese eletroquímica, o polipirrol também pode ser obtido através da síntese química, neste caso não é necessário o uso de uma célula eletroquímica ou de um eletrodo então o número de variáveis a serem consideradas decai bruscamente. Em uma síntese química típica, são utilizados:  $FeCl_3$ , anidro e pirrol pré-purificado. A razão molar utilizada é de 2,33:1 (com  $FeCl_3$  2,5M) em hidróxido de metila (MeOH) como solvente agitado e agitado a  $0^\circ C$  por 20 minutos. O produto desse procedimento é lavado em MeOH seco em vácuo por aproximadamente 12 horas. O resultado é um polímero com condutividade em torno de 20 e 190 S/cm.

Para fazer a síntese química, é preciso tomar cuidado na escolha do solvente, que se torna limitado, uma vez que ele deve ser compatível com o monômero e com o agente oxidante, porém é a síntese mais utilizada a larga escala uma vez que é fácil de ser reproduzida em grande escala.

Os filmes de polipirrol resultantes da síntese química em sua maioria apresentam uma estrutura fibrosa com pouca rugosidade e flexibilidade e propriedades mecânicas boas.

A montagem do polipirrol é algo complexo que determina a estrutura molecular e a morfologia do polímero produzido. Isso influencia diretamente as propriedades químicas, elétricas e mecânicas do material.

### **2.6.3 A condutividade do polipirrol**

A condutividade do polipirrol é baseada no movimento dos portadores de carga e/ou dos elétrons ao longo da cadeia, chamado de movimento intramolecular, e/ou saltos entre as cadeias, chamado de movimento intermolecular. É de comum convenção que os saltos entre as cadeias exijam uma resistência á condutividade do que o movimento intramolecular.

O mecanismo de condutividade do polipirrol pode ser explicado na formação de pôlarons e bipôlarons. Os pôlarons e os bipôlarons são formados quando se tem um baixo estado de oxidação, em altos estados de oxidação a remoção de um elétron do nível polarônico produz um bipôlaron. O bipôlaron, também chamado de par de defeitos é quem origina a condutividade do polipirrol através de sua movimentação.

Complementando, os pôlarons e os bipôlarons geram estados de energia no meio da banda proibida, assim facilitando a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução.

A figura abaixo mostra esquematicamente, a formação de um pôlaron e um bipôlaron, respectivamente, a partir da remoção de um dois elétrons.

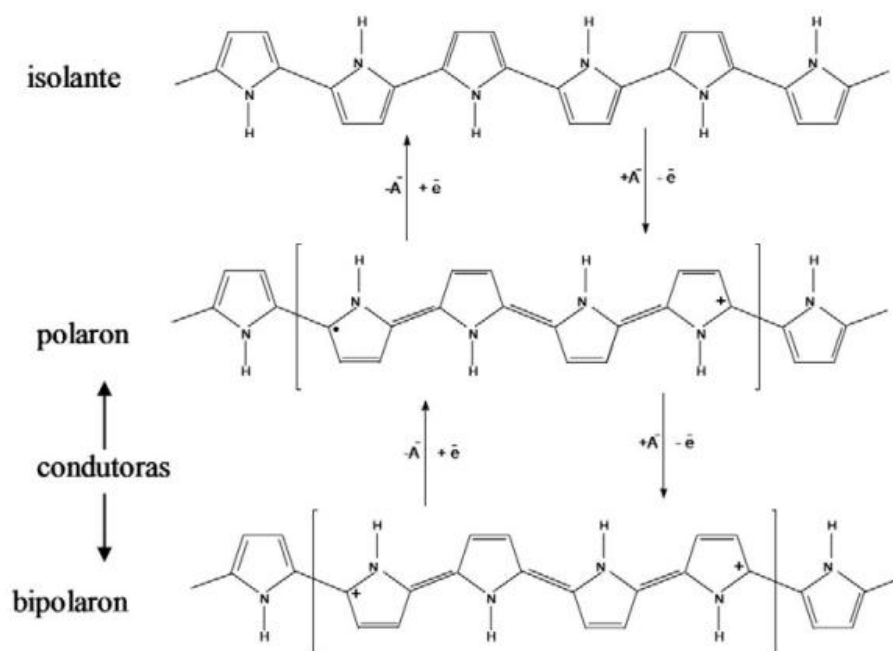


Figura 9: Alternância entre os estados condutor e isolante

As pesquisas continuam acerca do polipirrol com o intuito de desenvolver um sistema mais estável e reversível em meio aquoso para que possa ser utilizado na fabricação de capacitores e biossensores. Já existem alguns derivados do polipirrol mais solúveis. Entre alguns exemplos está a inserção de grupos mais flexíveis ligados à cadeia, como os grupos: n-metil; n-fenil; n-metoxi-fenil, 3 metil; 3,4- dimetil, n-etil e n propil pirrol. Obviamente, esses polímeros têm condutividade menor do que o polímero condutor em sua forma pura.

O polipirrol e a polianilina têm sido alvos de maiores e estudos e investimentos comerciais sendo utilizados em baterias, cobertura antiestética para embalagens, sensores e biossensores, entre outros. [6]

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os procedimentos realizados para preparação do sensor de glicose. As etapas bases desse processo são, primeiramente a formação dos nanofios de polipirrol e, posteriormente a deposição das nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$ .

#### 3.1 Fluxograma do procedimento experimental

A figura 10 mostra o fluxograma com as etapas de processo utilizadas neste trabalho. Cada uma das etapas será detalhada nas seções a seguir.

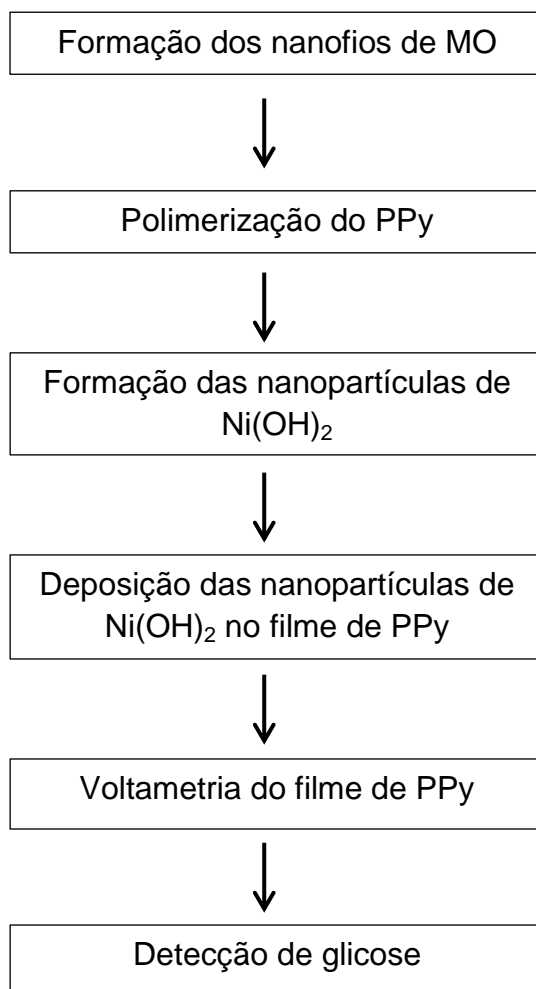


Figura 10: Fluxograma das etapas para a formação do sensor de glicose



### 3.2 Preparação dos nanofios

O procedimento realizado para a polimerização tem como objetivo deixar o pirrol em formato de nanofios, pois suas características físico-químicas estão fortemente ligadas a sua morfologia microscópica. Esse formato garante uma boa área superficial de trabalho.

Para assegurar que o pirrol se polimerize com a forma desejada, é necessário que uma espécie de molde seja usada que sirva como base para coordenar a formação dos nanofios, para isso foi utilizado alaranjado de metila (MO).

A estrutura do MO apresenta-se planar e hidrofóbica com alguns grupos hidrofílicos de  $\text{SO}_3^-$  em suas extremidades. Essa estrutura é propícia de se associar em soluções aquosas através de seu empilhamento e assim e através disso formando estruturas cilíndricas com diâmetros entre 100-350nm e um comprimento de poucos micrometros. O processo de formação dessa fibra é reversível e dependente do pH. Quando o pH apresenta valores menores que 4,3, as moléculas de MO apresentam duas cargas opostas que permitem a formação de um precipitado intramolecular salino que não é capaz de ser hidratado. No entanto, em soluções neutras, a hidratação dos átomos de  $\beta$ -azo-nitrogênios, proporciona uma hidratação suficiente para a formação dos precipitado de MO. [17]

O uso de MO apresenta diversas vantagens para a polimerização de polímeros condutores, como os fatos de que as condições ácidas para a formação da estrutura cilíndrica também é relevante para a polimerização de alguns polímeros condutores; o molde desejado é removido em soluções neutras e não afeta a estrutura dos polímeros condutores; os grupos sulfônicos das moléculas de MO não fornecem sítios de polimerização, mas pode servir como dopante. A figura 11 mostra a estrutura do alaranjado de metila.

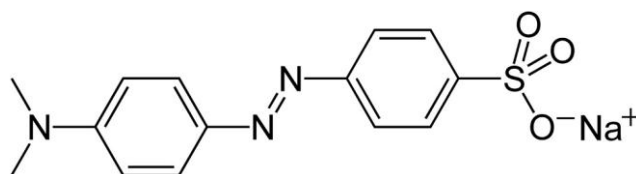


Figura 11: Estrutura do alaranjado de metila

No experimento realizado, para formação dos nanofios colocou-se em um béquer 10mL de MO e adicionou-se 35 $\mu$ L de pirrol com auxílio de uma micropipeta. Depois levou-se o béquer para o ultrassom por 5 minutos para homogeneizar as duas fases e logo em seguida foi colocado 22 $\mu$ L de ácido clorídrico, responsável por criar a atmosfera que promove a formação dos nanofios de MO, já que o pH é modificado. Quando adicionado, pode-se perceber a formação de um precipitado no fundo do béquer.

A figura 12 mostra uma representação da polimerização do pirrol em forma de nanofios. À esquerda pode-se observar o pirrol sendo polimerizado em volta dos nanofios de MO e à direita apenas a presença do polipirrol depois de removido o MO em um meio neutro.

A aplicação de um potencial durante o procedimento de polimerização e oxidação impõe ao pirrol disperso na solução uma carga positiva. Isso permite com que o pirrol se polimerize em torno da estrutura cilíndrica do alaranjado de metila já que é atraído pela carga negativa dos grupos  $\text{SO}_3^-$  dispersa em torno da estrutura.

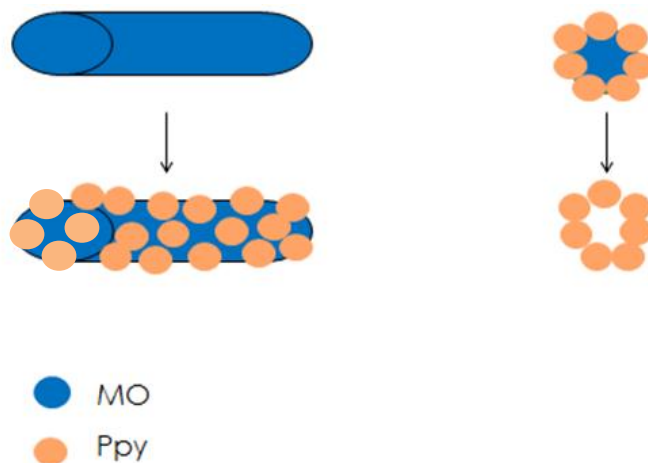


Figura 12: Representação do Ppy polimerizado em volta dos nanofios de alaranjado de metila

Dependendo da cinética de reação, é possível obter tanto nanofios, quanto nanotubos. Os nanotubos possuem estrutura cilíndrica iguais as dos nanofios, porém sem as extremidades recobertas, enquanto os nanofios possuem estrutura recoberta em suas duas extremidades. Essa diferença é referente ao tempo que é utilizado durante a eletrodeposição. Quando se utiliza

um tempo maior, é fornecido um intervalo para as partículas recobrirem a estrutura por completo, enquanto em um período menor, não há tempo da estrutura inteira ser recoberta.

### 3.3 Polimerização do pirrol

A polimerização do pirrol se dá através da eletroforese, por meio de um aparelho chamado potenciostato. Esse procedimento é responsável por aplicar uma determinada carga elétrica no sistema que faz com que o pirrol polimerize em torno dos nanofios de MO.

O pirrol, disperso na solução, que se encontra perto da placa de platina, sofre oxidação e se polimeriza. Isso gera uma diferença de concentrações dentro da solução fazendo com que o pirrol ainda não polimerizado ocupe o espaço daquele que já está na placa de platina e sofrendo o mesmo processo.

A figura 13 representa a migração do pirrol dentro da solução até ser polimerizado na plaquinha de platina:

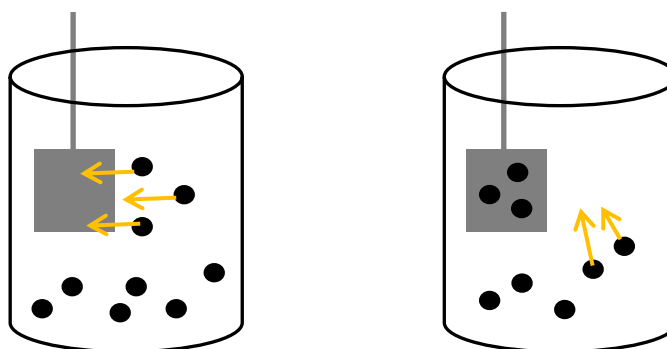


Figura 13: Representação da migração do pirrol dentro da solução e sua polimerização na plaquinha de platina

O sistema é montado utilizando um eletrodo de trabalho, um de referência e um contra eletrodo. O eletrodo de trabalho é onde ocorrem todas as reações desejáveis para o sistema e se forma o produto final. Neste caso foi utilizada uma placa de platina quadrada com lado de aproximadamente 5 mm, como mostrado na figura 14. Um dos lados da placa foi isolado para que a

deposição do filme de polipirrol ocorresse em apenas um dos dois lados da placa.



Figura 14: Placa de platina ao lado de uma régua para poder verificar seu tamanho.

O eletrodo de referência usado é um eletrodo de Ag/AgCl e é por ele que pode ter os parâmetros calculados do realmente é aplicado no sistema. E o conta eletrodo é onde ocorrem as reações inversas ao que se deseja para dar equilíbrio ao sistema e mantê-lo neutro. Uma diferença de potencial era aplicada entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho. O valor da tensão aplicada foi próximo de 0,6V. É o campo elétrico entre as placas que direciona a migração das partículas no momento da execução do experimento para o polo positivo que, neste caso é o eletrodo em que está formado o filme de polipirrol.

A figura 15 representa a esquematização desse sistema formado por três eletrodos.



Figura 15: Representação do sistema de três eletrodos imersos no béquer para execução da eletroforese. WE: eletrodo de trabalho. CE: contra eletrodo. RE: eletrodo de referência

As figuras 16, 17 e 18 mostram a montagem do sistema de três eletrodos para a execução do experimento em laboratório.

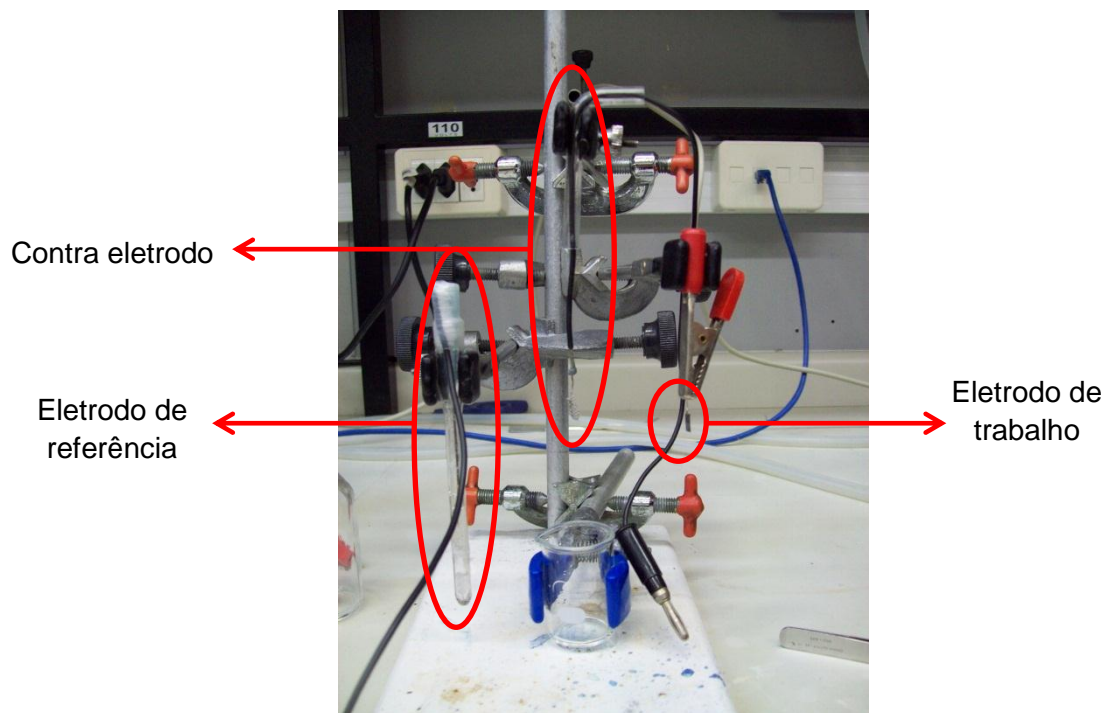


Figura 16: Demonstração do arranjo de três eletrodos

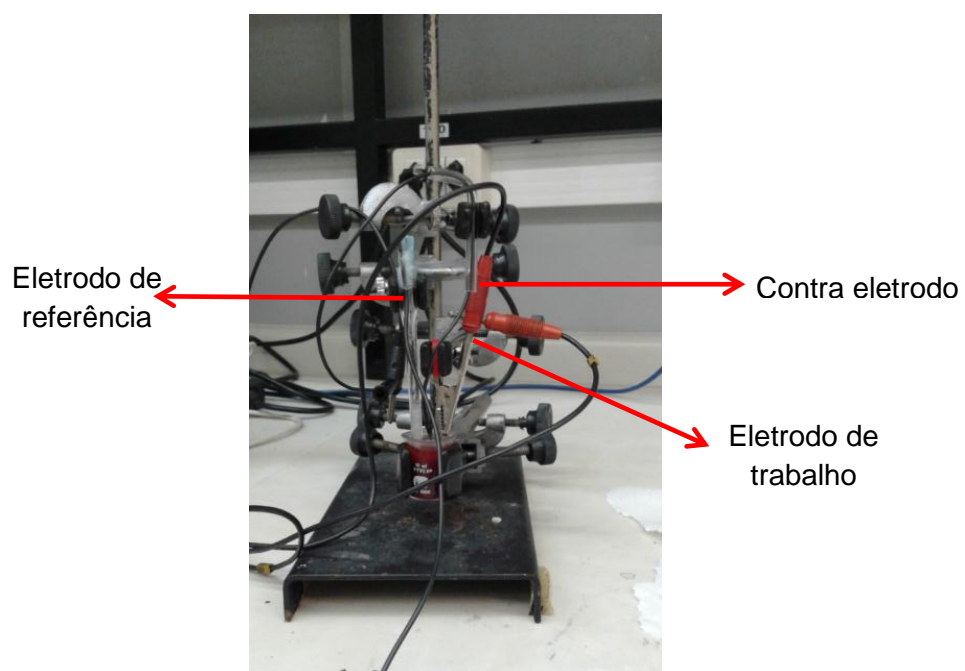


Figura 17: Montagem do arranjo contendo o béquer com MO, HCl e pirrol e os três eletrodos para execução da polimerização

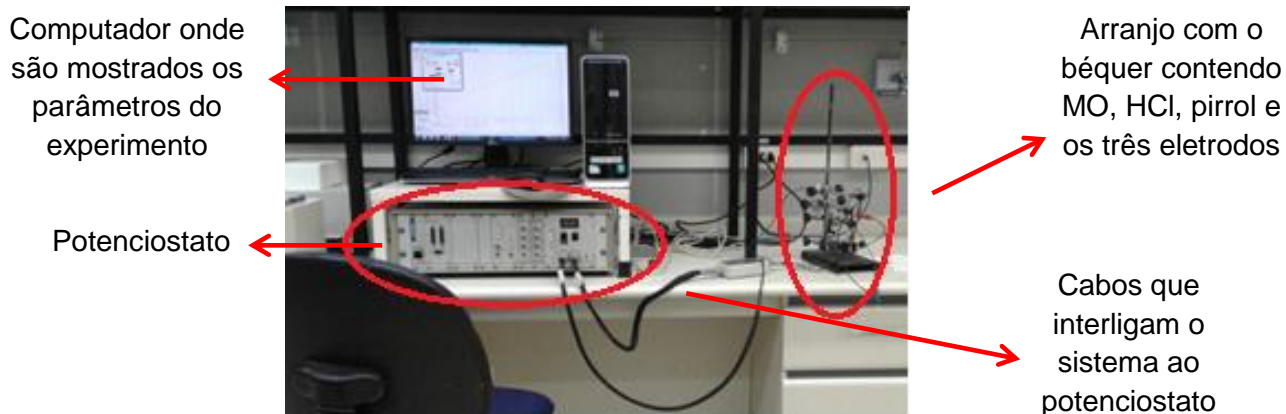


Figura 18: Imagem mostrando o sistema para execução do experimento ligado ao potenciostato conectado ao computador

Após a finalização da polimerização do filme, a plaquinha de platina é lavada com água; essa lavagem gera diluição do alaranjado de metila já que entra em contato com o meio neutro, mas sem degradar o filme de polipirrol. A figura 19 mostra à esquerda a plaquinha da platina sem a polimerização do filme de polipirrol e à direita a plaquinha com o filme de polipirrol.

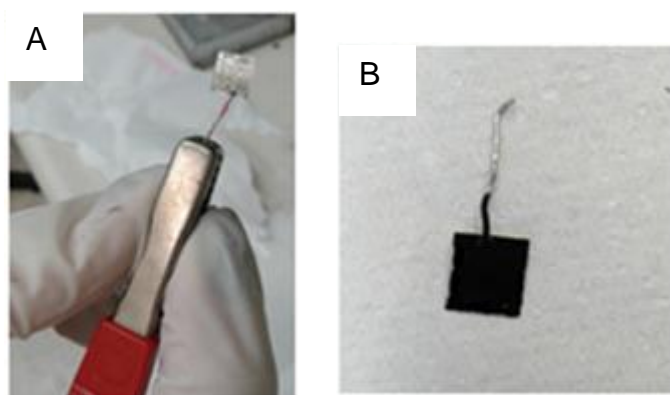


Figura 19 (a) Placa de platina usada como eletrodo de trabalho presa por um jacaré que serve como base para ficar fixo no sistema (b) placa de platina com o filme de polipirrol já depositado

### 3.4 Formação das nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

As partículas de níquel foram preparadas em um béquer separadamente para poderem ser introduzidas posteriormente ao filme de polipirrol.

Em um béquer misturou-se 10mL de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  com 250 $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de concentração 1M. O béquer foi levado à sonda ultrassônica por 5 minutos com potência de 20W e intervalo de 2 segundos entre os pulsos emitidos pela sonda.

A figura 21 representa como o béquer fica posicionado em relação à sonda para as nanopartículas serem formadas.

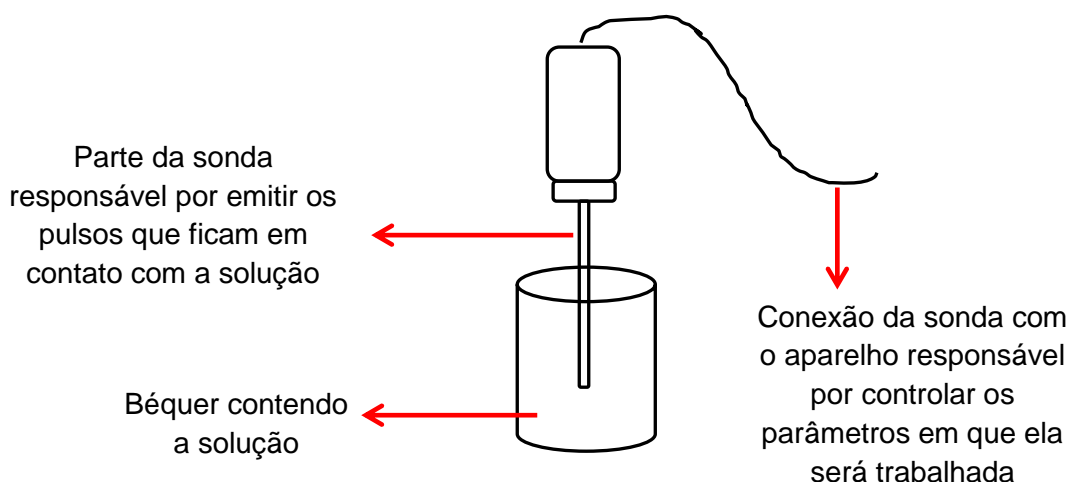
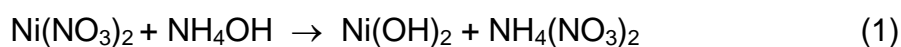


Figura 21: Representação do funcionamento da sonda.

O polipirrol age como estabilizador das nanopartículas de níquel por meio da estabilização de tensões quando é formada a fase de  $\text{NiOOH}$  [20].

A equação 1 mostra o resultado do produto formado após a submissão à sonda da solução, mostrando a formação das nanopartículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ :



A reação que ocorre dentro para formar as nanopartículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  pode ser representada pela figura 22.

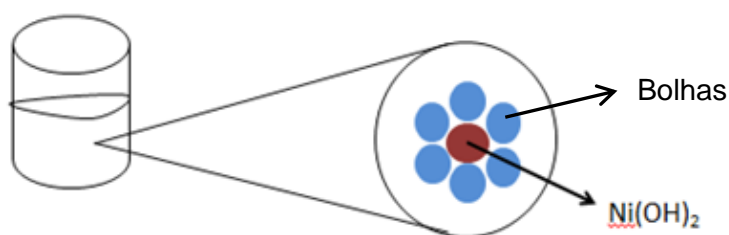


Figura 22: Esquematização da reação dentro do béquer formando nanopartículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$

O processo ocorre a partir da cavitação acústica, que é um fenômeno físico de ressonância acústica, ele ocorre quando certa frequência é incidida sobre uma estrutura sólida [21]. Esse contato forma micro bolhas, que se colapsam e eclodem e consequentemente ocorre o aumento da temperatura de maneira seletiva sobre aquela estrutura.

No experimento realizado, as bolhas se unem formando sítios de reação dentro da solução, então a formação do hidróxido de níquel ocorre em um espaço bem miniaturizado. Como o hidróxido de níquel é sólido, esses micro espaços moldam o tamanho e formato do composto gerando as nanopartículas esféricas.

### 3.5 Deposição das nanopartículas de $\text{Ni(OH)}_2$ no filme de polipirrol

A plaquinha de platina foi deixada em repouso enquanto era preparada a solução com as nanopartículas de níquel.

O béquer com a solução de níquel foi retirado da sonda e levada até o potenciostato, onde foi montado o sistema contendo o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, sendo o contra eletrodo outra plaquinha de platina sem polipirrol depositado, como mostra a figura 23.

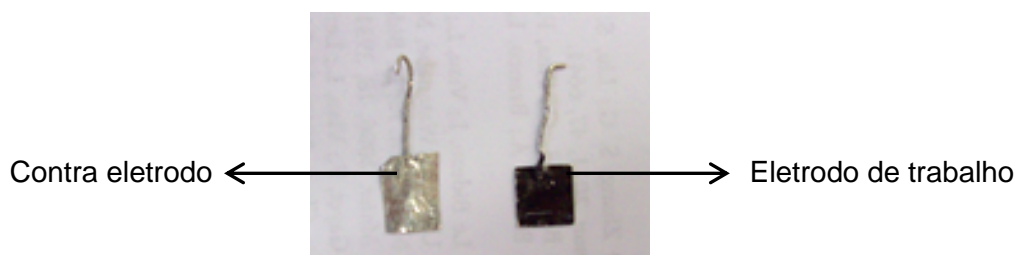


Figura 23: Plaquinha de platina sem o filme de polipirrol à esquerda e com o filme à direita

Foi utilizado o processo de eletroforese para fazer com que as partículas carregadas migrassem da solução para o polipirrol. É aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos que foram posicionados paralelamente. O campo elétrico entre as placas promove a migração das partículas carregadas, que pode ser caracterizada pela corrente elétrica.



A deposição de  $\text{Ni(OH)}_2$  foi realizada em diferentes condições, com o objetivo de otimizar a taxa de deposição e verificar quais as melhores condições para a aplicação do material em sensores de glicose. Neste trabalho, a diferença de potencial aplicada para a obtenção das diferentes amostras para a realização da deposição das nanopartículas foi variada, assim como o tempo que essa deposição ocorria.

A representação gráfica desse sistema é mostrada na figura 24. O gráfico é resultado do processo de eletroforese no qual se mede a densidade de corrente, expressa no eixo Y, em função do tempo, expresso no eixo X.

As primeiras partículas carregadas migram para o polipirrol em uma densidade de corrente alta, conforme o sistema começa a ficar saturado, a corrente diminui.

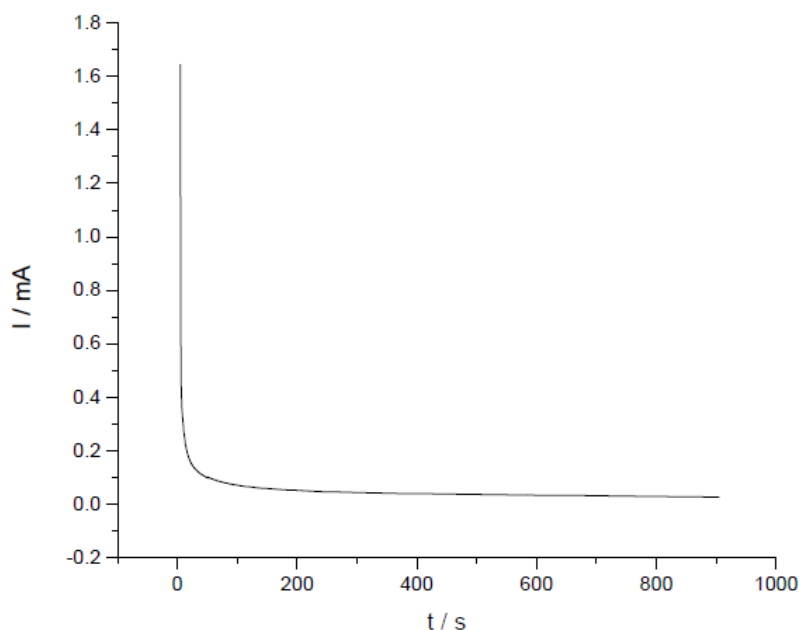


Figura 24: Representação gráfica da deposição das nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$  no filme de polipirrol

Pode-se observar que próximo ao tempo zero no eixo X a densidade de corrente é muito alta. Isto ocorre porque as partículas que estão na solução migram rapidamente para a área do eletrodo no momento em que é aplicado o potencial. Com o passar do tempo, os nanofios de polipirrol, sobrepostos na plaquinha de platina, começam a ser saturados pelo recobrimento das

nanopartículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e a densidade de corrente diminui porque há menos partículas carregadas migrando. Isto pode ser observado no gráfico pela diminuição do valor da densidade de corrente e sua estabilização ao longo do tempo.

A figura 25 ilustra como seria a primeira camada de sobreposição das nanopartículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  quando a densidade de corrente do sistema ainda é alta e depois de um tempo com várias partículas sobrepostas que é quando o valor da densidade de corrente diminui.

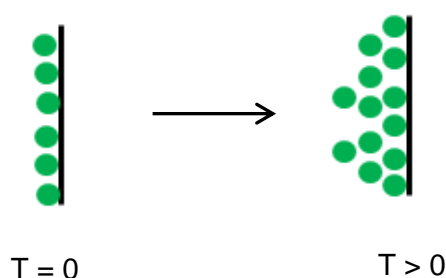


Figura 25: Representação das partículas de níquel sobre o filme de polipirrol e aumento dessa camada conforme a migração das partículas.

### 3.6 Voltametria do filme de polipirrol

A voltametria é um procedimento para se verificar no experimento em questão, a quantidade de níquel que foi depositada no filme de polipirrol e assim averiguar se a área de superfície dos nanofios está sendo bem aproveitada pelo recobrimento das nanopartículas de níquel, já que eficiência do sensor é dependente da área de trabalho desse material.

O procedimento foi feito utilizando o potenciostato, o mesmo utilizado nas outras etapas do experimento, apenas mudando a programação do equipamento para execução da voltametria. Na voltametria podem ser realizados diversos ciclos de varredura entre dois valores pré-estabelecidos de potencial elétrico, neste caso foi utilizada uma faixa entre 0,2 e 0,8V. As variações de densidade de corrente observadas na curva resultante (mostrada na Figura 26) são resultado das reações de redução e oxidação do sistema. O pico superior representa a oxidação e o pico inferior a redução.

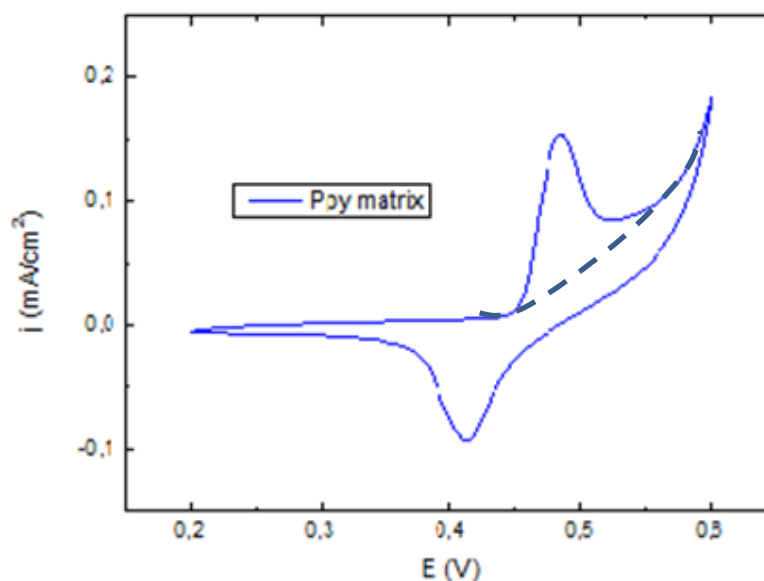


Figura 26: Gráfico de voltametria cíclica do filme de polipirrol. O pico superior representa a oxidação e o pico inferior a redução.

A quantidade de material depositado é estimada pelo estabelecimento de uma linha neutra, representado pela linha pontilhada no gráfico. Posteriormente é feita a subtração da curva e sua integral. O pico de oxidação representa o  $\text{Ni(OH)}_2$  sendo convertido em  $\text{NiOOH}$ , quanto maior a quantidade de  $\text{Ni(OH)}_2$ , maior é a conversão. Comumente é identificado esse pico com valores próximos de 0,5V. Essa transformação envolve elétrons, o que gera corrente e é por isso que a corrente aumenta nesse potencial. A voltametria, consequentemente, gera um gráfico de corrente versus potencial aplicado.

Foram realizados vários ensaios, de forma a verificar a amostra que contivesse a maior quantidade de  $\text{Ni(OH)}_2$  depositada. Por meio da comparação dos resultados obtidos na voltametria, verificou-se que as condições mais promissoras para a aplicação proposta neste trabalho foram obtidas quando a deposição do  $\text{Ni(OH)}_2$  foi realizada com uma tensão 1,2V durante 15 min, aplicada entre o eletrodo de trabalho e contra eletrodo.

### 3.7 Detecção de glicose

A detecção de glicose é a etapa final do experimento, a partir dela é possível calcular os níveis de sensibilidade e o limite de detecção do sensor. É realizada no potenciostato utilizando o procedimento de eletroforese.

Para realizar esse processo, foi utilizado 10ml de KOH em um béquer, contendo uma barra magnética imersa, vulgarmente chamada de “peixinho”, suspenso em um suporte universal sob um agitador magnético. Imerso na solução é colocado o eletrodo de referência; o eletrodo de trabalho, que é a plaquinha contendo os nanfios de polipirrol e as nanopartículas de níquel; e o contra eletrodo que é uma malha de prata. O sistema é mantido sob agitação constante de 500 rpm.

Após verificar que o sistema ganhou estabilidade, foram adicionadas dez gotas de uma solução de glicose utilizando uma micropipeta. Cada gota contém 10  $\mu\text{L}$  de glicose e é adicionada apenas após o sistema atingir novamente a estabilidade. O resultado final é um gráfico que apresenta forma semelhante a de uma escada, como pode ser visto na figura 27.

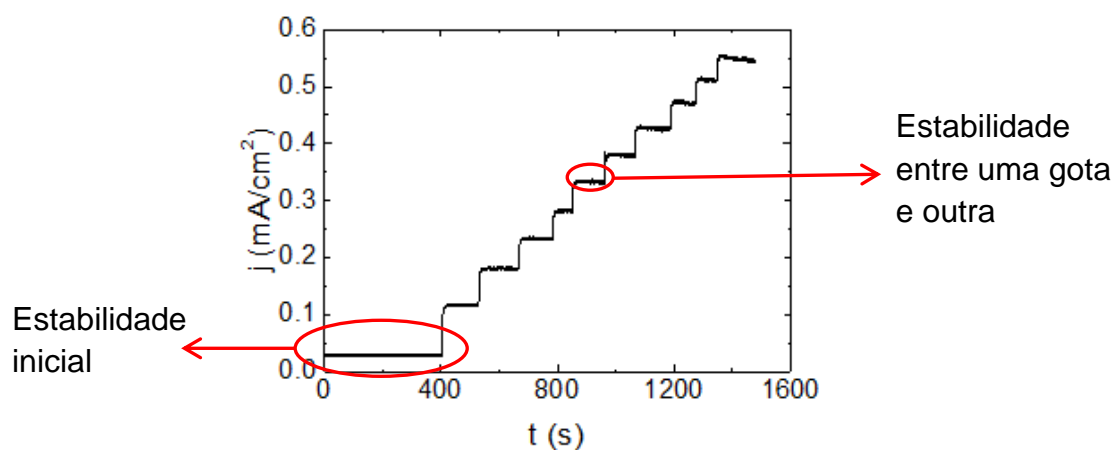
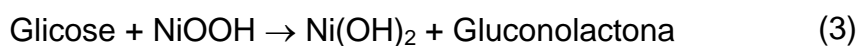
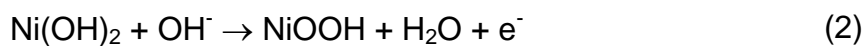


Figura 27: Gráfico representativo da detecção de glicose pelo sensor

Em contato com o NiOOH formado a partir da oxidação do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , a glicose passa a gluconolactona, reduzindo novamente o oxidróxido a hidróxido. Com o potencial aplicado, há novamente a formação de NiOOH, o que dá continuidade ao processo, como demonstrado nas equações 2 e 3. Só é possível detectar a glicose a partir da reação desta com o NiOOH obtido

através da oxidação do  $\text{Ni(OH)}_2$ . O potencial próximo a 0,5 V é utilizado pela necessidade de se obter a oxidação dessa espécie e, conseqüentemente, a detecção. A oxidação do  $\text{Ni(OH)}_2$  pelo potencial gera um fluxo de corrente que é identificado e exibido no gráfico resultante dessa reação.



A figura 28 representa uma esquematização de como ocorre a detecção de glicose.

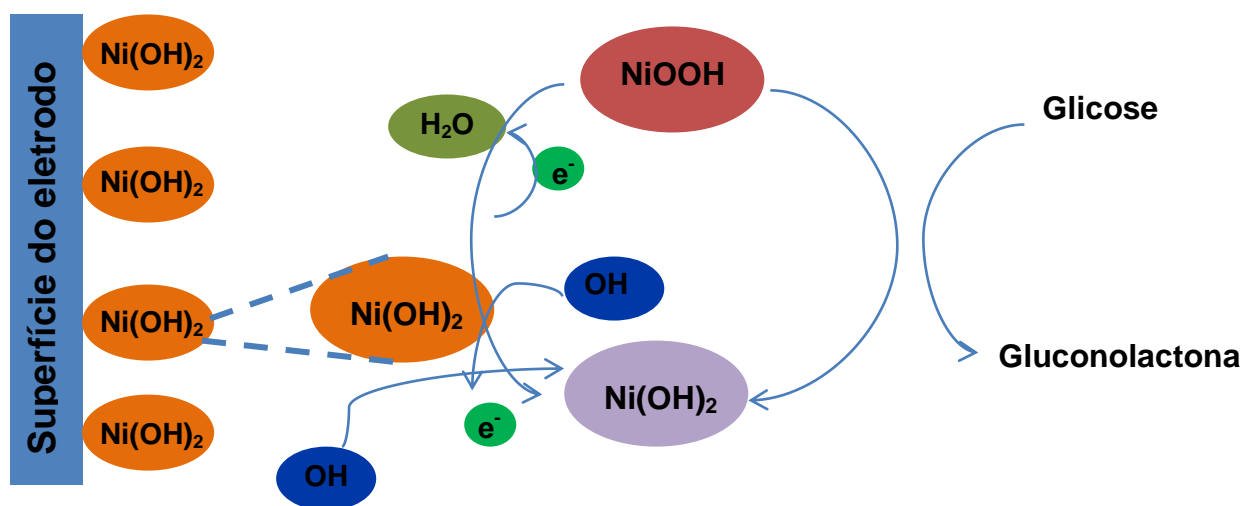


Figura 28: Representação da detecção de glicose envolvendo as reações

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os principais resultados obtidos neste trabalho.

### 4.1 Polimerização do pirrol

Os filmes de polipirrol obtidos, na maioria das vezes, apresentaram-se homogêneos, com preenchimento total da área da placa de platina e com boa aderência a esta. Outros, no entanto, apresentaram pequenas falhas como o não preenchimento total durante a polimerização e com um pouco menos de aderência. A irregularidade no processo de polimerização pode ser vista na figura 27.

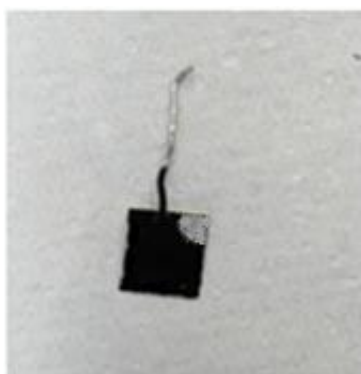


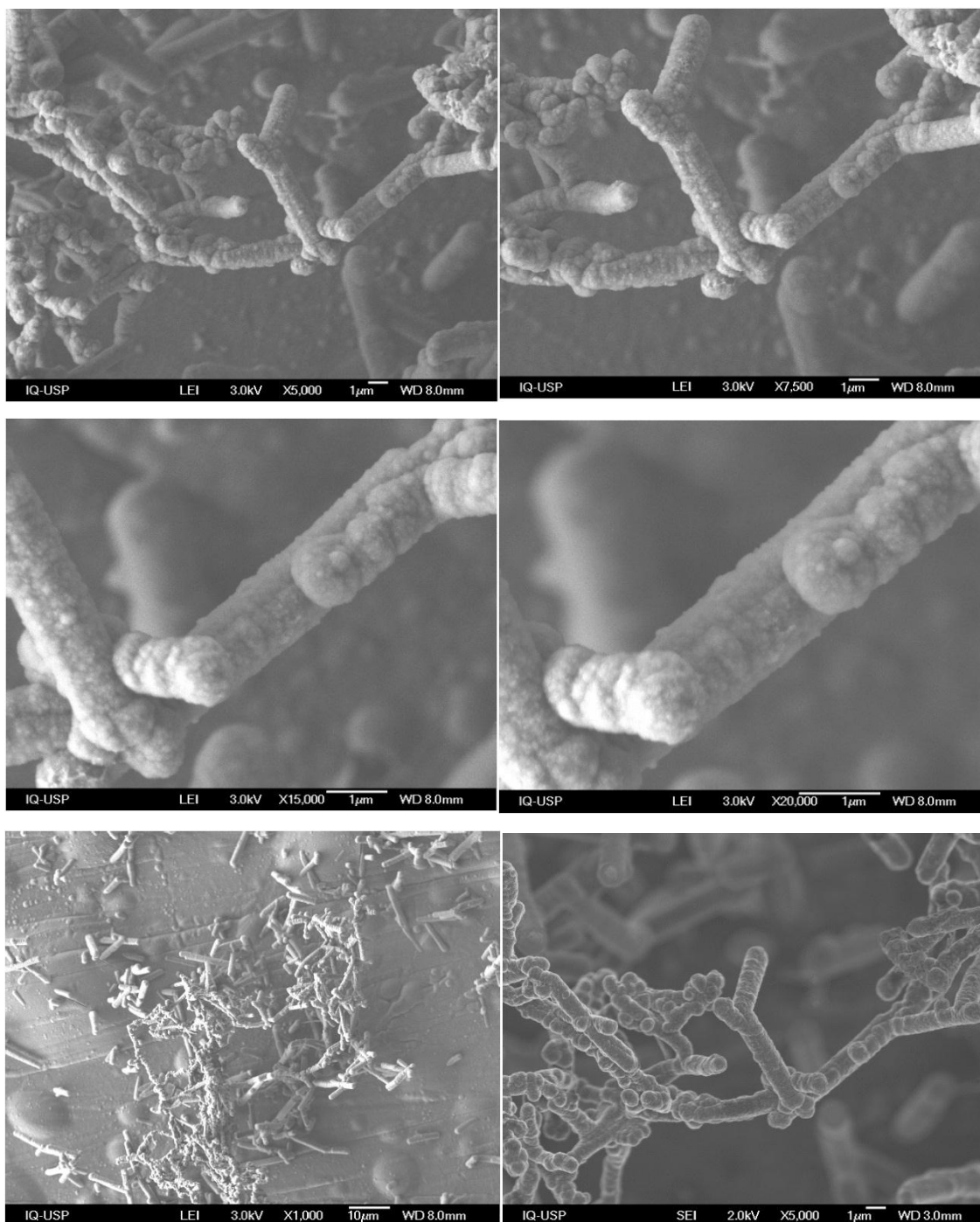
Figura 27: Filme de polipirrol com uma falha do preenchimento da plaquinha

Os filmes geralmente apresentavam essa característica depois de serem retirados do procedimento de polimerização ou depois de lavados em água para retirar o alaranjado de metila. Em outros casos, apenas depois de algum tempo e depois de realizado outros procedimentos era possível verificar a fragilização e descamação do filme.

### 4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 28 mostra micrografias que foram obtidas pelo MEV após a deposição das nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$  nos nanofios de polipirrol. A deposição foi feita a 1,2 V durante 15 min. Pode ser observado o tamanho dos

nanofios pela imagem, porém não foi possível ver as nanopartículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , devido às limitações da técnica. Para isso ser possível, seria necessária outra técnica auxiliar ao MEV para poder se certificar da localização das nanopartículas.



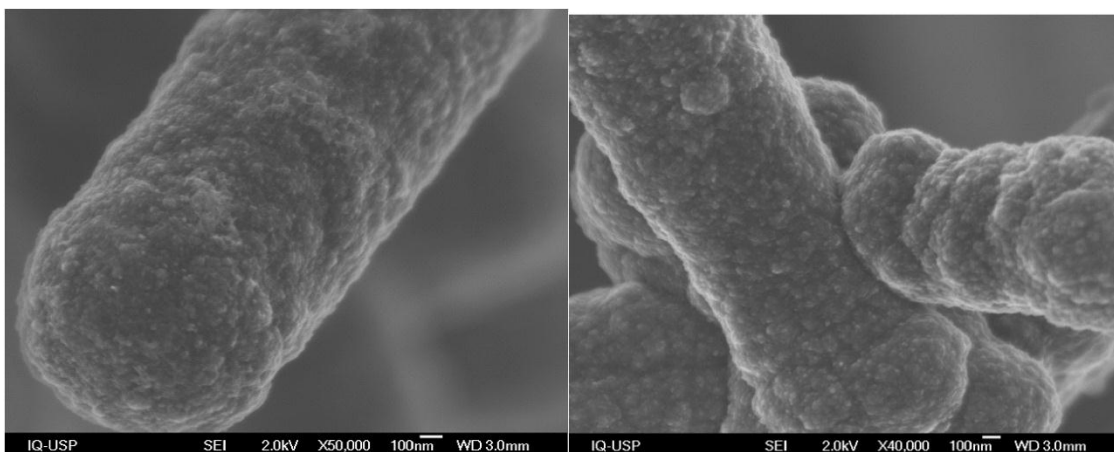


Figura 28: Micrografias dos nanofios de polipirrol

### 4.3 Eficiência do sensor

Com base no gráfico obtido durante a detecção de glicose, a eficiência do sensor é medida através do cálculo do limite de detecção e da sensibilidade.

O gráfico é montado a partir do ponto médio de cada intervalo entre a detecção de uma gota de glicose e outra. A partir daí, traça-se uma reta para calcular o coeficiente angular dessa reta. Quanto maior o valor do coeficiente, mais sensível é o sensor. Nas figuras 29 e 30, pode se ter uma demonstração de como a linha é obtida.

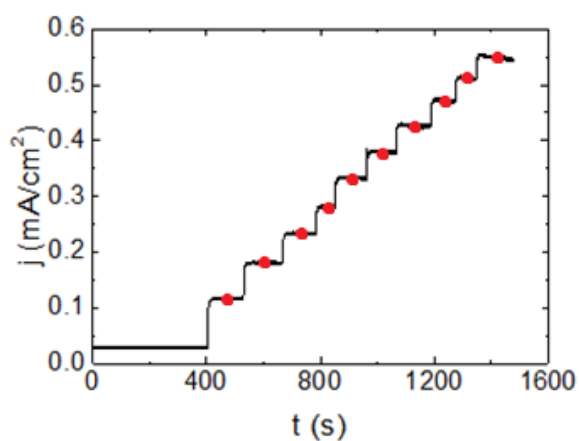


Figura 29: Determinação do ponto médio de cada patamar do gráfico



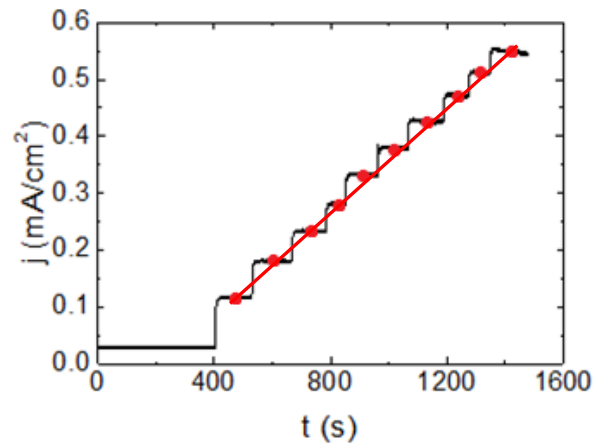


Figura 30: Traçado da linha com base nos pontos médios

Ao ajustar os pontos por uma reta, forma-se a seguinte curva, expressa por densidade de corrente pela quantidade de glicose:

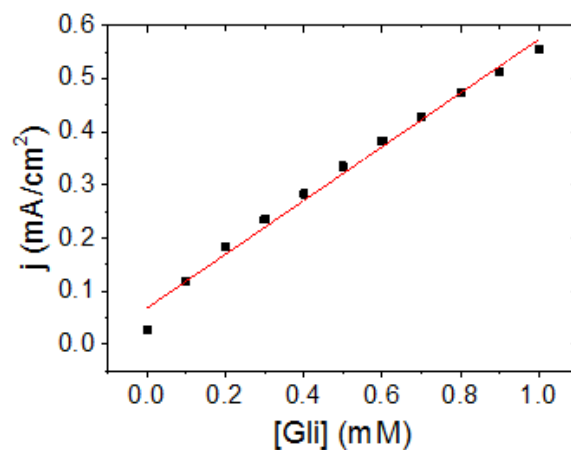


Figura 31: Gráfico representando a detecção de glicose

Quanto maior a inclinação da curva, mais sensível se torna o sensor. A sensibilidade é baseada na quantidade de geração de corrente pela concentração de glicose.

O limite de detecção é a quantidade mínima que pode ser identificada de uma determinada substância, e no experimento foi calculada pela equação 4.

$$\text{Lim. de detecção} = \frac{3 \times (\text{desvio padrão do ruído})}{\text{sensibilidade}} \quad (4)$$

Comparado a dados da literatura, o limite de detecção, calculado em torno de 0,5 nM, se apresentou com valores desejáveis e a sensibilidade, calculada em torno de 0,5 mA.cm<sup>-2</sup>.mM<sup>-1</sup>, com valores próximos ao que foi documentado em outros experimentos, como pode ser observado na tabela 32.

Tabela 32: Tabela ilustrando alguns dispositivos com suas respectivas detecção e sensibilidade de glicose. [22]

Electrode modification	Technique	Sensitivity	LOD
Nickel hydroxide electrodeposited onto glassy carbon	Flow injection analysis, potentiostatic conditions of +0.45 V vs. Ag/AgCl	13.8 mA cm <sup>-2</sup> mM <sup>-1</sup>	3.4 μM
Copper nanoclusters electrochemically deposited on multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon	Chronoamperometry at +0.65 V vs. Ag/AgCl	17.76 μA mM <sup>-1</sup>	2.1 × 10 <sup>-7</sup> M
Copper electrodeposited on gold and glassy carbon electrodes	Amperometry at +0.3 V vs. Ag/AgCl	(CuAu): 19 μA cm <sup>-2</sup> mM <sup>-1</sup> (CuGC): 74 μA cm <sup>-2</sup> mM <sup>-1</sup>	(CuAu): 2 μM (CuGC): 0.3 μM
Nano-NiO modified carbon paste electrode	Capillary zone electrophoresis with amperometric detection at +0.55 V vs. SCE	3.75 × 10 <sup>4</sup> nA M <sup>-1</sup>	3.0 × 10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup>
Poly(1-naphtylamine) nickel modified carbon paste electrode	Cyclic voltammograms in the presence of glucose, peak current at +0.45 V vs. Ag/AgCl	38.988 μA mM <sup>-1</sup>	6 μM
Copper oxide nanorods on pyrolytic graphite electrode	Chronoamperometry at +0.6 V vs. SCE	0.45 mA mM <sup>-1</sup>	1.2 μM
Ruthenium oxide modified carbon paste electrode	Flow injection analysis, potentiostatic conditions of +0.4 V vs. Ag/AgCl	0.63 μA mM <sup>-1</sup>	0.8 μM

## 5 CONCLUSÕES

Os filmes de polipirrol, no geral, se mantiveram em condições desejáveis, com boa aderência e homogeneização à placa de platina. Alguns permaneceram com as mesmas características, observando a olho nu, desde o início do experimento até o final de todas as etapas.

Os filmes de polipirrol obtidos que não apresentaram aderência tiveram a característica em comum de estarem expostos a condições ambientais inadequadas por um longo período de tempo antes receberem as nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$ .

O não preenchimento total da plaquinha durante a polimerização do pirrol está ligado a fatores como impurezas no material ou algum composto que iniba aquele campo da ocorrência das reações desejadas, como, por exemplo, o contato com esmalte, que é utilizado quando se deseja criar uma área inativa no sistema.

O filme de polipirrol também se apresentou sensível à degradação depois do processo de voltametria quando exposto a potenciais muito altos que degradavam o material durante o procedimento. Foram coletados dados da literatura para realizar o experimento.

O limite de detecção se apresentou, em alguns casos, até superior ao que era encontrado na literatura ou esperado dentro das expectativas do próprio experimento.

A sensibilidade comparada a outros dados já existentes da literatura pode ser explicada pela baixa quantidade de níquel em relação à área superficial que os nanofios de polipirrol apresentam. Apesar de não serem vistas no MEV, as nanopartículas mostram-se em quantidade baixa quando é feito o teste de detecção de glicose. Ao tentar aumentar o potencial durante a migração das partículas para o filme de polipirrol, observou-se que a quantidade de partículas migrantes aumentava, porém o potencial mais alto degradava o filme de polipirrol. Mas mesmo assim, o valor obtido para o experimento se enquadra ao desejado.

Pode-se verificar que o sistema possui uma alta linearidade na presença de polipirrol, pois o polímero condutor mantém influência sobre a estabilidade do hidróxido de níquel.

Em prol do melhoramento do funcionamento do sensor, será utilizada em projetos futuros uma malha de prata, ao invés de uma plaquinha platina para polimerização do pirrol, a fim de aumentar a área de trabalho e consequentemente, a sensibilidade.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MEDEIROS, E.S [et al]. Desenvolvimento de filmes poliméricos ultrafinos e reticulados para aplicações em sensores. *Polímeros*. v. 25, Dez. 2015.
- [2] COELHO, P.H.S.L, MORALES, A.R. Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. *Polímeros*. v. 27, Mar. 2015.
- [3] FAEZ, Roselena [et al]. Polímeros condutores. *Química nova na escola*. n. 11, Mai. 2000.
- [4] SANTANA, A.S. Polímeros condutores: Estudos e utilização de polímeros condutores. 2012. 23 f. TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (Graduação em tecnologia dos materiais) Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2012.
- [5] SANTANA, A.S. Introdução a Polímeros Condutores: Síntese e Caracterização Eletroquímica da Polianilina. 2009. 10 f. TRABALHO DE CONCLUSÃO DE DISCIPLINA (Pós-Graduação em engenharia química) Instituto de Química da USP, São Paulo, 2009.
- [6] MEDEIROS, E.S [et al]. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. v. 7.2, Ago. 2012.
- [7] MAIA, D.J [et al]. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras *Química nova na escola*. n. 12, Nov. 2000.
- [8] SANTANA, A.S Introdução a Polímeros Condutores: Síntese e Caracterização Eletroquímica da Polianilina. 2009. 10 f. TRABALHO DE CONCLUSÃO DE DISCIPLINA (Pós-Graduação em engenharia química) Instituto de Química da USP, São Paulo, 2009.

[9] RAMÔA, S.D.A.S [et al]. Obtenção de Nanocompósitos Condutores de Montmorilonita/polipirrol: Efeito da Incorporação do Surfactante na Estrutura e Propriedades. *Polímeros*. v. 24, Jan. 2014.

[10] RAMÔA, S.D.A.S [et al]. Obtenção de Nanocompósitos Condutores de Montmorilonita/polipirrol: Efeito da Incorporação do Surfactante na Estrutura e Propriedades. *Polímeros*. v. 24, Jan. 2014.

[11] ARANTES, C. [et al]. Dessorção iônica e degradação de filmes de polipirrol dopado com dodecilsulfato induzidas por elétrons de alta energia. *Química Nova*. v. 31, Jan. 2008.

[12] DA VOGLIO, R.A. Eletrossíntese, Caracterização e testes de compósitos de polipirrol e poli(DMcT) sobre fibra de carbono como cátodos de baterias secundárias e eletrodos de supercapacitores. 2009. 126 f. TESE DE DOUTORADO (Doutorado em engenharia química) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

[13] ZOPPI, R.A, PAOLLI, M.A. Obtenção de Elastômeros Condutores Derivados de Polipirrol e Borracha de EPDM: Preparação e Propriedades. *Polímeros*. v. 5, 1995.

[14] ATKINS, Peter; JONES, Loreta. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

[15] BALBINOT, Alexandre; BRUSAMARELLO, Valner João. *Instrumentação e fundamentos de medidas*. 2ª ed. Volume 1. Rio de Janeiro: LTC, 2015

[16] BALBINOT, Alexandre; BRUSAMARELLO, Valner João. *Instrumentação e fundamentos de medidas*. 2ª ed. Volume 2. Rio de Janeiro: LTC, 2015

[17] L.S, Jadielson [et al]. Fully conducting hydro-sponges with electro-swelling properties tuned by synthetic parameters. *Elsevier*. Nov. 2012.

[18] JAIN, Rajeev; JADON, Nimisha, Pawaiya. Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: A review. Elsevier. Ouy. 2017

[19] NAVEEN, Malenahalli Halappa; GURUDATT, Nanjanagudu Ganesh; SHIM, Yoon-Bo. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors:

A review. Elsevier. Set. 2017

[20] MIGUEL, Fernando H. C. [et al]. QCM-D studies of polypyrrole influence on structure stabilization of  $\beta$  phase of  $\text{Ni(OH)}_2$  nanoparticles during electrochemical cycling. Elsevier. Set. 2014

[21] COMARELLA, Carine Glauca. [et al]. Polifenóis totais e avaliação sensorial de suco de uvas Isabel tratadas com ultrassom. Brazilian Journal of Food Technology. v. 15, Nov. 2012

[22] VIDOTTI, Marcio. [et al]. Nickel hydroxide electrodes as amperometric detectors for carbohydrates in flow injection analysis and liquid chromatography. Elsevier. Set. 2009

[23] FILHO, Yonis Fornazier. Síntese, dopagem e caracterização da polianilina com sais de Fe (II) e Fe (III). Universidade Federal do espírito Santo. Vitória, 2009

[24] KUMAR, G. Gnana; AMALA, G.; GOWTHAN, S. M. Recent advancements, key challenges and solutions in non-enzymatic electrochemical glucose sensors based on graphene platforms. Department of Physical Chemistry, School of Chemistry, Madurai Kamaraj University. Índia, 2017.