

Preparação e Caracterização Elétrica de Sensores de Metanol à Base de Nanocompósitos Híbridos de Polipirrol/Nanopartículas Metálicas

Helinando P. de Oliveira, Ariadne H. P. de Oliveira, Ginetton F. Tavares, José J. F. Albuquerque Jr.
Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, UNIVASF

César A. S. Andrade
Centro Acadêmico de Vitória, UFPE

Resumo: Neste trabalho, compósitos híbridos metal/polímero (nanopartículas de ouro/polipirrol) foram sintetizados a partir da polimerização química do pirrol sobre a superfície de nanopartículas metálicas estabilizadas por um agente surfactante (dodecil sulfato de sódio). A posterior solubilização do compósito em álcool polivinílico permitiu a obtenção de uma matriz orgânica auto-sustentável, flexível, com boa resistência mecânica e aplicável na detecção de compostos voláteis (com especial atenção ao metanol). Nessa direção, foram otimizadas as condições de preparação do compósito, no sentido de promover a detecção e quantificação do metanol em misturas com etanol, com o intuito de aplicar o dispositivo no reconhecimento de resquícios de metanol em bebidas alcoólicas. Dos sistemas analisados, a sensibilidade dos dispositivos se mostrou diretamente proporcional à constante dielétrica do volátil utilizado, indicando que interações físicas ocorrem na matriz na presença de voláteis.

Palavras-chave: *Sensor impedancimétrico, nanocompósitos poliméricos, espectroscopia de impedância elétrica.*

Preparation and Electrical Characterization of Gold Nanoparticles-Polypyrrole Hybrid Composites for Application in Methanol Gas Sensing

Abstract: In this study, hybrid composites of gold nanoparticles and polypyrrole (AuNPs-PPy) were manufactured by chemical polymerization of the pyrrole monomer on the surface of metal nanoparticles, which were then incorporated in a poly(vinyl alcohol) (PVA) matrix to be exploited in sensing technologies for detecting methanol. The preparation conditions were optimized to maximize sensitivity, allowing for the determination of relative concentrations of methanol molecules in binary mixtures of methanol/ethanol. This was carried out using the electrical response of the sensor, which depends on the dielectric constant of the volatile organic compounds.

Keywords: *Sensor, polymeric nanocomposites, electrical impedance spectroscopy.*

Introdução

Nanopartículas de ouro têm sido bastante usadas em diversas aplicações tecnológicas por reunir elevada biocompatibilidade, área superficial e potencial interação com sistemas biológicos^[1-5].

Por sua vez, os polímeros condutores vêm sendo constantemente aplicados nos últimos anos em dispositivos luminescentes, diodos emissores de luz, atuadores mecânicos do tipo músculos artificiais entre outros^[6-8], sendo o polipirrol um excelente sistema para tais implementações^[9-11]. A síntese de compósitos híbridos do tipo metal-polímero condutor, por sua vez, possibilita com que se tenha uma interação sinérgica entre as propriedades de ambos os sistemas interagentes, possibilitando com que a auto-montagem em escala nanométrica dê origem a estruturas em que se tem o completo recobrimento das partículas metálicas pelo polímero condutor, e conseqüentemente se obtenha elevação na área superficial das partículas distribuídas pela matriz, influenciando finalmente na sensibilidade da mesma.

A estabilidade das soluções coloidais contendo nanocompósitos mistos^[12] tipicamente é promovida pela inserção de agentes surfactantes, como o dodecil sulfato de sódio^[13]. Nessa situação são minimizados os processos agregacionais, promovendo a maior homogeneidade de partículas distribuídas na matriz polimérica. Com isso se tem a possibilidade de implementar sistemas do tipo sensor de voláteis^[14-16], que por definição convertem a concentração do volátil em uma observável física, a partir da ligação química da molécula ao sensor ou apenas pela interação

física, promovendo a expansão da matriz polimérica, alterando os mecanismos de condução por percolação elétrica ou reorientando os dipolos elétricos dispersos, induzindo mudanças na resposta reativa (capacitância) do sensor.

Neste trabalho, nós descrevemos o processo de preparação e caracterização elétrica de nanocompósitos híbridos de polipirrol/nanopartículas de ouro obtidos a partir da síntese química do pirrol na presença de estabilizante (SDS) e um agente oxidante (ácido cloroáurico). O grau de polimerização foi acompanhado pelo espectro de absorção óptico (associando diretamente a cinética de dopagem com a evolução da banda de pólarons do sistema) enquanto que a observável usada para caracterizar a resposta dos dispositivos foi a impedância elétrica na frequência de 100 kHz. Antes de descrevermos em maiores detalhes o processo de preparação e caracterização dos sensores é importante neste ponto que façamos uma breve revisão dos mecanismos de detecção de voláteis a partir do uso de dispositivos orgânicos.

Detecção de gases por sensores orgânicos

A detecção de voláteis com o uso de polímeros condutores ocorre pela interação das moléculas do volátil com as cadeias poliméricas, promovendo a reação química ou a absorção física da molécula na estrutura do dispositivo^[17-19].

A reação química se dá a partir de mudanças no nível de dopagem do polímero, como descrito em vários trabalhos

Autor para correspondência: Helinando P. de Oliveira, Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Av. Antônio Carlos Magalhães, 510, Santo Antônio, CEP: 48902-300, Juazeiro, BA, Brasil. E-mail: helinando.oliveira@univasf.edu.br

que tratam do processo de detecção da amônia por sensores de polipirrol^[20-23]. Nesta situação, a forma protonada do PPy interage com o gás, que então estabelece a desprotonação do átomo de nitrogênio do polipirrol^[20], caracterizando esse como um processo irreversível, em que se tem uma diminuição na condutividade da amostra, que vem a caracterizar a detecção do volátil^[20].

A sensibilidade dos dispositivos orgânicos, no entanto, pode ainda ser controlada quando se considera a sua interação com nanopartículas metálicas, a partir da síntese de nanocompósitos orgânicos mistos^[24]. No caso de óxidos metálicos, o compósito passa a formar uma heterojunção do tipo p-n, o que vem a afetar diretamente a sensibilidade do sistema a partir da ampliação na taxa de transferência de elétrons^[25].

Adicionalmente, outro parâmetro fundamental a ser considerado na maximização da sensibilidade dos dispositivos é a porosidade da matriz hospedeira^[26]. O uso do álcool polivinílico permite com que se tenham boa propriedade mecânica, flexibilidade e porosidade, a serem aproveitadas na detecção de voláteis^[27].

Interação com voláteis

Considerando a estabilidade do compósito obtido e o crescimento na área superficial^[24] das partículas sintetizadas, temos uma típica elevação na difusão das moléculas de voláteis na matriz sólida. A interação entre o volátil e a matriz do compósito pode ser caracterizada basicamente a partir de dois diferentes comportamentos: a) a resposta positiva (aumento da condutividade) que pode ser associada com a condutividade iônica induzida pela formação de complexos estáveis; b) a expansão volumétrica da matriz que promove a resposta negativa para o sistema^[28]. Alguns trabalhos mostram que sensores preparados à base de compósitos de PPy-PEO têm maior variação em sua resistência quando expostos ao metanol do que aquela observada à exposição ao etanol^[29]. Nesta situação a transferência eletrônica é maximizada pela difusão das moléculas do metanol entre cadeias de polipirrol^[30], representando uma interação do tipo a), conforme definido acima.

Outro típico processo de interação com o volátil ocorre com a exposição a moléculas de acetona, que promovem a expansão da matriz polimérica, impedindo o fluxo de portadores de carga^[30], resultado da dilatação da matriz; uma vez que o espaço intersegmental na matriz de PPy é aumentado, induzindo a desordem, caracterizando portanto uma interação do tipo b)^[17].

Experimental

Materiais e métodos

Pirrol e dodecilsulfato de sódio (SDS) foram adquiridos junto à Sigma-Aldrich (EUA), ácido cloroáurico (HAuCl_4), tolueno e clorofórmio à CRQ, ácido acético, metanol e etanol a Proquímicos (Brasil), sendo todos usados da mesma forma que recebidos, sem purificação adicional. O ácido cloroáurico foi diluído em água para obter uma solução de 1,25 mM. Sob intensa agitação, solubilizamos 50 μL de pirrol em solução aquosa contendo 10 mM de SDS. Após essa etapa passamos a inserir alíquotas progressivas de agente oxidante variando sua concentração total na solução aquosa de 6,25 μM a 125 μM . É importante notar que nesse processo o agente oxidante (HAuCl_4) será reduzido enquanto que a subsequente oxidação dos monômeros de pirrol conduzirão à formação de cadeias poliméricas. As nanopartículas de ouro sintetizadas pela redução do HAuCl_4 interagem com o polipirrol, o que caracteriza a síntese do compósito, estabilizado pela presença do agente estabilizante (SDS).

A partir da otimização nas condições de preparação introduzimos 2,5 g de PVA na solução, mantida sob intensa agitação e com elevação da temperatura até a completa solubilização em aproximadamente 2 horas, permitindo com que a solução adquira aspecto gelatinoso com alta densidade. Após a deposição da solução sobre eletrodos de cobre, dispostos paralelamente como placas paralelas (4×2 cm), foi promovida a evaporação do solvente, permitindo com que um filme fino e uniforme fosse obtido sobre um substrato de fenolite.

A caracterização elétrica do sensor foi realizada a partir da medida de impedância (Z' e Z'') com o uso do analisador de impedância solartron 1260, com tensão AC aplicada de 100 mV (sem tensão de polarização) e de um medidor LCR HP 4263B conectado diretamente ao sistema de injeção e purga de gases na região da amostra. As medidas de absorção óptica foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis 800XI (Femto, Brasil). As microscopias de transmissão (TEM) foram realizadas em porta amostras de carbono sobre grades de cobre a uma diferença de potencial de 80 kV a partir do uso de um microscópio Tecnai G² (FEI Company, EUA) equipado com uma câmera CCD.

Resultados

Os nanocompósitos obtidos são homogêneos caracterizando-se por partículas de forma bem definida como mostra a Figura 1, com tamanho característico entre 4 nm e aproximadamente 20 nm.

A presença de estabilizante se mostra fundamental no sentido em que impede com que ocorra a agregação das partículas, como mostra a microscopia óptica apresentada na janela inserida na Figura 1, obtida para o sistema sem estabilizante.

Os resultados de absorção óptica foram usados no presente trabalho por fornecer importante informação acerca do nível de dopagem, correlacionando os picos em 540 e 700 nm aos estados neutro, polarônico e bipolarônico na banda de energia do PPy^[20,21].

A partir dos resultados apresentados na Figura 2 verificamos que o acréscimo na absorbância para comprimento de onda na ordem de 700 nm caracteriza a formação de níveis bipolarônicos^[22,23,31]. Como mostram as curvas inseridas no topo da Figura 2, a ausência de agente estabilizante conduz o sistema a um grau reduzido de dopagem, considerando a progressiva formação de agregados, conforme mostrado na Figura 1.

Nessa situação é possível visualizar a presença da banda de plasmons afetando a absorção do compósito, como mostra a Figura 3, onde são comparadas as respostas da solução coloidal contendo apenas as nanopartículas de ouro e a solução contendo o nanocompósito (na ausência do agente estabilizante).

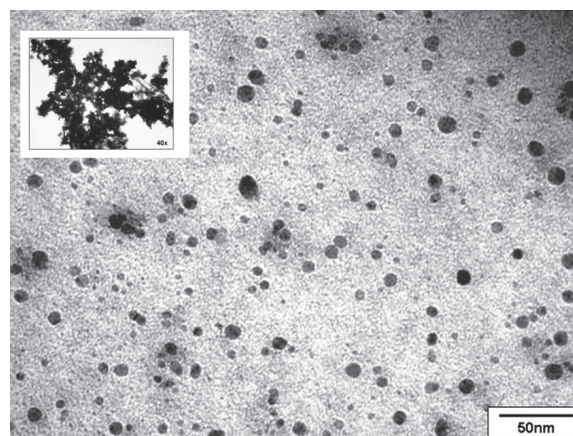


Figura 1. Imagens de TEM de nanocompósitos de Au-PPy. No quadro inserido à esquerda: imagem de agregados de Au-PPy na ausência de SDS.

A partir da resposta elétrica e óptica do sistema analisado, definimos o maior nível de dopagem como o adequado para a preparação dos sensores orgânicos, com a sua consequente solubilização em matriz de álcool polivinílico. Após a secagem da matriz, os sensores foram expostos a diferentes vapores de voláteis em atmosfera saturada, até a condição de equilíbrio obtida a partir da invariância na resposta elétrica da amostra. Após essa etapa é realizada a purga com gás, com a qual se verifica o retorno ao nível de impedância inicial (em uma indicação da estabilidade da amostra), como mostra a Figura 4.

A seletividade do sensor foi analisada pela exposição a diferentes concentrações relativas de vapor de metanol/etanol, como mostra a Figura 5. O aumento na concentração relativa de etanol na mistura diminui a variação da impedância medida a 100 kHz.

Note que a resposta elétrica pode ser modelada diretamente a partir de uma equação diferencial de primeira ordem, similar à que descreve o processo de carga e descarga de um capacitor.

Para a solução da equação diferencial, um parâmetro de fundamental importância é o tempo característico (T) que é definido como o tempo em que a resposta $f(t)$ é reduzida para $f \cdot e^{-1}$, quando $t = RC$.

Usando o tempo característico como parâmetro de análise, podemos ajustar os dados experimentais a partir de um simples decaimento exponencial, como mostra a Figura 5. A maior

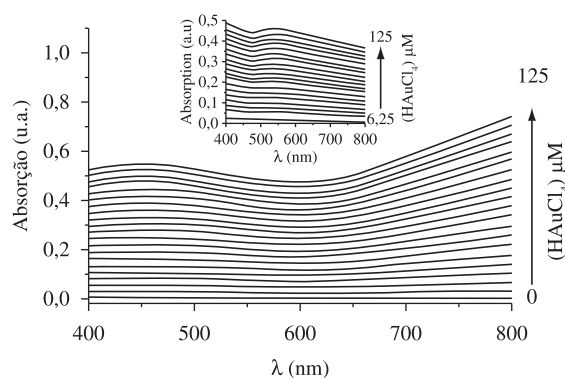


Figura 2. Espectro de absorção de UV-vis de solução coloidal de nanocompósito como função da concentração de $H[AuCl_4]^-$ na presença de SDS. No quadro inserido ao centro: resposta óptica na ausência de SDS.

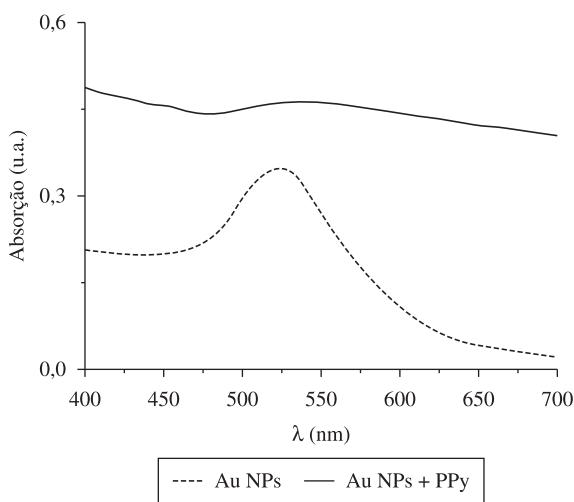


Figura 3. Comparação entre os espectros de absorção de UV-vis de solução coloidal de nanocompósito (na ausência de SDS) e solução coloidal contendo nanopartículas de ouro.

concentração de etanol na mistura reduz a variação obtida na impedância, aumentando o tempo característico como mostra a Figura 6; conduzindo um tempo característico da ordem de 60 segundos (para vapor de metanol puro) a valores da ordem de 400 segundos para vapor de etanol puro. Dessa forma, podemos verificar que o tempo característico pode ser usado como parâmetro adicional na quantificação/qualificação dos voláteis.

Uma forma de entender a dependência da resposta elétrica com a exposição às moléculas do gás é estabelecer um modelo estrutural (como mostra a Figura 7) que caracteriza a interação das ilhas condutoras (nanocompósitos híbridos ouro/polipirrol) imersos em matriz dielétrica. Como indicado na Figura 7a, os sensores são compostos tipicamente por uma dispersão de nanopartículas de ouro e polipirrol antes da exposição ao gás. A penetração das moléculas dos voláteis na matriz porosa de PVA promove a interação do compósito com as moléculas (Figura 7b) e a subsequente expansão da matriz. A presença de moléculas do volátil com elevada constante dielétrica na matriz (Figura 7c) promove um crescimento na capacitância da amostra. Na Figura 8 é apresentada a curva relativa à parte imaginária da impedância (Z'') como função do tempo de exposição ao volátil. Como sabemos, a capacitância varia inversamente com o valor de Z'' em uma indicação de que a exposição ao volátil sob consideração aumenta a capacitância do meio. Para verificar essa hipótese, foi promovida a exposição dos sensores a voláteis com escala distinta

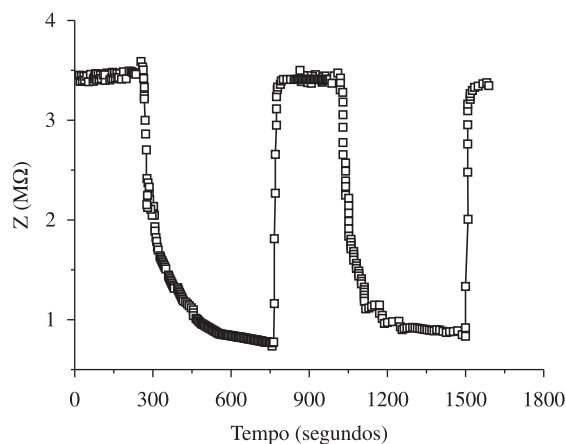


Figura 4. Resposta elétrica a 100 kHz de sensor para a exposição cíclica ao vapor de metanol.

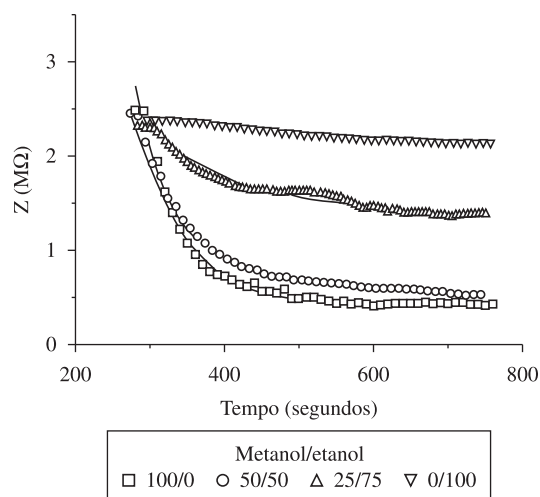


Figura 5. Resposta elétrica a 100 kHz do sensor para exposição a vapores com diferentes concentrações de metanol/etanol.

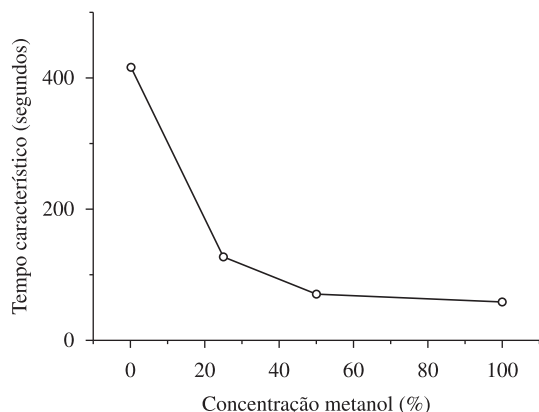


Figura 6. Tempo característico obtido a partir da resposta elétrica dos sensores expostos ao vapor de diferentes proporções de metanol/etanol.

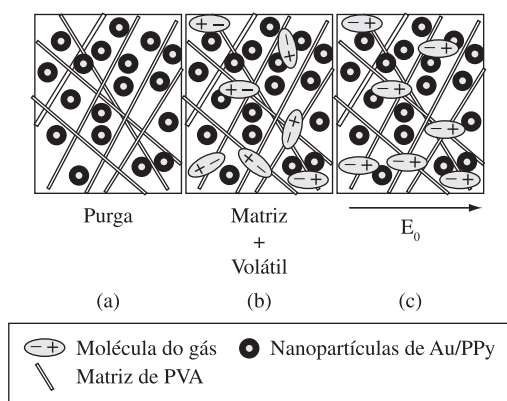


Figura 7. Esquema do processo de interação da matriz polimérica com as moléculas de voláteis.

de constante dielétrica. Como mostrado na Figura 9, o índice de sensibilidade (SI)^[32] definido como $(Z_{\text{exposição}} - Z_{\text{base}})/Z_{\text{base}}$ onde Z_{base} e $Z_{\text{exposição}}$ são a impedância antes e depois à exposição ao volátil respectivamente, varia diretamente com a constante dielétrica do volátil na ordem: metanol ($K = 33,00$), etanol ($K = 24,30$), ácido acético ($K = 6,15$), clorofórmio ($K = 5,50$), tolueno ($K = 2,40$), indicando que a variação na capacitância do sensor é um dos mais importantes fatores para a detecção do gás. Um vez que a presença do dielétrico na matriz pode ser entendida em termos da polarização dos átomos, podemos ver que essa resposta caracteriza a criação de campos elétricos internos em oposição ao campo externo nos sensores. Os resultados descritos na literatura para sensibilidade de polipirrol como sensor de metanol são da ordem de 65% (PMMA/PPy), 14% (PVA/PPy), 27% (PVAc/PPy) obtidos 10 minutos após a exposição estática do gás^[33]. Dispostos como sensor polimérico de microondas, os valores obtidos são da ordem de 55%^[30].

Note que com a mesma matriz de PVA, a inserção dos nanocompósitos de polipirrol é acompanhada de um acréscimo considerável na sensibilidade ao metanol (ordem de 76%) em uma indicação de que os processos competitivos de dilatação da matriz e transferência de elétrons ocorrem pela introdução de moléculas polares, maximizando tanto a condução elétrica quanto a orientação dipolar dos sensores.

Conclusão

A confecção de sensores mistos orgânico/inorgânico de ouro/polipirrol disperso em matriz de PVA permite com que o índice de sensibilidade ao metanol seja da ordem de 76%, valor que supera a

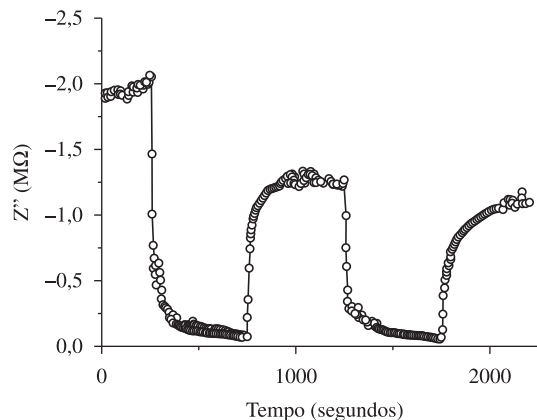


Figura 8. Parte imaginária da impedância elétrica como função do tempo de exposição para a exposição cíclica ao vapor de metanol.

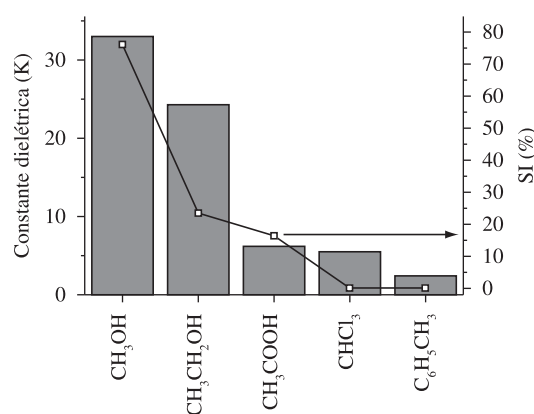


Figura 9. Índice de sensibilidade para o sensor exposto a diferentes vapores de voláteis.

sensibilidade de sensores de PVA/PPy e demais matrizes dielétricas convencionais. Além do módulo da impedância elétrica, também foi verificado que parâmetros como o tempo característico são convenientes para a detecção e quantificação dos voláteis. Esse dado reforça a hipótese de que a elevada sensibilidade obtida é resultado dos processos de polarização elétrica induzida pelas moléculas de voláteis introduzidas na matriz dielétrica.

Referências Bibliográficas

- Szymánska, I.; Radecka, H.; Radecki, J. & Kaliszan, R. - *Bioelectron.*, **22**, p. 1955 (2007).
- Huang, H.; Liu, Z. & Yang, X. - *Anal. Biochem.*, **356**, p. 208 (2006).
- Chen, H.; Jiang, J. H.; Huang, Y.; Deng, T.; Li, J. S.; Shen, G. L. & Yu, R. Q. - *Sens. Act. B*, **117**, p.211 (2006).
- Chen, W.; Li, C. M.; Chen, P. & Sun, C. Q. - *Electrochim. Acta*, **52**, p.2845 (2007).
- He, Y.; Yuan, J.; Shi, G. & Wu, P. - *Mater. Chem. Phys.*, **99**, p.253 (2006).
- Liu, Y. C. & Yang, K. H. - *Electrochim. Acta*, **51**, p.5376 (2006).
- Liu, Y. C.; Lee, H. T. & Yang, S. J. - *Electrochim. Acta*, **51**, p. 3441 (2006).
- Liu, Y. C. & Yu, C. C. - *J. Electroanal. Chem.*, **585**, p.206 (2005).
- Jing, S.; Xing, S. & Zhao, C. - *Mater. Lett.*, **62**, p.41 (2008).
- De Oliveira, H. P.; Dos Santos, M. V. B.; Dos Santos, C. G. & De Melo, C. P. - *J. Appl. Phys.*, **93**, p.2723 (2003).
- De Oliveira, H. P.; Andrade, C. A. S. & De Melo, C. P. - *Synth. Met.*, **155**, p.631 (2005).

12. Kim, S. Y.; Lee, Y.; Cho, M. S.; Son, Y. & Chang, J. K. - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **472**, p.591 (2007).
13. Liu, Y. C.; Yang, S. J.; Chuang, T. C. & Wang, C. C. - *J. Electroanal. Chem.*, **570**, p.1-5 (2004).
14. Bai, H. & Shi, G. Q. - *Sensors*, **7**, p.267 (2007).
15. Lisboa, H. M.; Page, T. & Guy, C. - *Eng. Sanit. Ambient.*, **14**, p.9 (2009).
16. Zanchettin, C. & Lurdenir, T. B. - *Sba Control. Auto.*, **16**, p.159 (2005).
17. Lange, U.; Roznyatovskaya, N. V. & Mirsky, V. M. - *Anal. Chim. Acta.*, **614**, p.1 (2008).
18. Venâncio, E. C.; Consolin Filho, N.; Constantino, C. J. L.; Martin Neto, L. & Mattoso, L. H. C. - *J. Braz. Chem. Soc.*, **16**, p.24 (2005).
19. Santos Junior, D. S.; Riul Junior, D. S.; Malmegrin, R. R.; Fonseca, F. J.; Oliveira Jr., O. N. & Mattoso, L. H. C. - *Macromol. Biosci.*, **3**, p.591 (2003).
20. Kharat, H. J.; Kakde, K. P.; Savale, P. A.; Datta, K.; Ghosh, P. & Shirsat, M. D. - *Polym. Adv. Technol.*, **18**, p.397 (2007).
21. Hernandez, S. C.; Chaudhuri, D.; Chen, W.; Myung, N. V. & Mulchandani, A. - *Electroanalysis*, **19**, p.2125 (2007).
22. Zhang, J.; Wang, S.; Xu, M.; Wang, Y.; Xia, H.; Zhang, S.; Guo, X. & Wu, S. - *J. Phys. Chem. C*, **113**, p.1662 (2009).
23. Carquigny, S.; Sanchez, J. B.; Berger, F.; Lakard, B. & Lallemand, F. - *Talanta*, **78**, p.199 (2009).
24. Rajesh.; Ahuja, T. & Kumar, D. - *Sens. Act. B*, **136**, p.275 (2009).
25. Gong, J.; Wang, L. & Zhang, L. - *Biosens. Bioelectron.*, **24**, p.2285 (2009).
26. Kopecký, D.; Vršnáta, M.; Vysloužil, F.; Myslík, V.; Fitl, P.; Ekrt, O.; Matějka, P.; Jelínek, M. & Kocourek, T. - *Thin Solid Films*, **517**, p.2083 (2009).
27. Lin, C. W.; Hwang, B. J. & Lee, C. R. - *Mat. Chem. Phys.*, **55**, p.139 (1998).
28. Wannatong, L. & Sirivat, A. - *React. Funct. Polym.*, **68**, p.1646 (2008).
29. Hwang, B. J.; Yang, J. Y. & Lin, C. W. - *Sens. Act. B*, **75**, p.67 (2001).
30. Luo, C. & Chakraborty, A. - *Microelec. J.*, **40**, p.912 (2009).
31. Ayad, M.M. & Torad, N.L. - *Talanta*, **78**, p. 1280–1285 (2009).
32. Peres, R. C. D.; Juliano, V. F.; Depaoli, M. A.; Panero, S. & Scrosati, B. - *Electrochim. Acta*, **38**, p.869 (1993).
33. De Melo, C. P.; Neto, B. B.; De Lima, E. G.; De Lira, L. F. B. & De Souza, J. E. G. - *Sens. Act. B*, **109**, p.348 (2005).

Enviado: 21/10/09

Reenviado: 22/02/10

Aceito: 19/04/10

DOI: 10.1590/S0104-14282010005000042