



DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DOPADOS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA E SUAS POTENCIAIS APLICAÇÕES

I. F. CAIXETA¹, P. S. MAGALHÃES¹ e S. L. NOGUEIRA¹

¹ Centro Universitário de Patos de Minas, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: isadorafcaixeta@unipam.edu.br

RESUMO – Matrizes poliméricas impregnadas com nanopartículas metálicas exibem propriedades sensitivas e condutivas únicas, que possibilitam a fabricação de novas tecnologias. Através da redução térmica, nanocompósitos de álcool polivinílico (PVA) e nanopartículas de prata (N-Ag) foram produzidos e caracterizados quanto a suas propriedades ópticas e condutoras. As soluções de PVA/AgNO₃ apresentaram condutividade elétrica acima de 10⁻² S.m⁻¹, sendo proporcional com a concentração do sal de nitrato. Os filmes impregnados N-Ag, apresentaram pico no espectro UV-Vis em 420 nm, característico desta, potencializando o PVA como matriz de sustentação diferentemente do filme produzido com blenda PVA-PAni, a qual apresentou heterogeneidade.

1. INTRODUÇÃO

Os nanocompósitos são intrinsicamente projetados, em conformidade com o desenvolvimento tecnológico, incorporando materiais de escala nanométrica a outros e ajustando-os para atender a necessidades específicas (HEINEMANN, 2015; BEYENE *et al.*, 2017). Organizações governamentais dos Estados Unidos (EUA), que possuem divisões de pesquisas nanotecnológicas, têm inovado em seus projetos com a utilização de compósitos, e iniciado novas parcerias com universidades e empresas privadas, diante da potencialidade dos nanocompósitos (ESTADOS UNIDOS, 2017).

As matrizes poliméricas impregnadas com nanopartículas metálicas exibem propriedades únicas, advindas da nanodimensão, que contornam desafios apresentados em diversos seguimentos, como na medicina, agricultura e na indústria (BEYENE *et al.*, 2017). Atentando-se a detecção de explosivo, narcóticos ilícitos e poluentes ambientais, o National Institute of Standards and Technology (NIST) em parceria com uma companhia privada, tem desenvolvido substratos de nanopartículas de prata para sensores ultrasensíveis, baseando-se na flexibilidade e na propriedade semicondutora desta (ESTADOS UNIDOS, 2017).

Podendo ser ressaltado que foi somente com o avanço tecnológico que nanomateriais puderam ser estudados e suas interações avaliadas, possibilitando assim, a otimização dos métodos de produção, a caracterização das superfícies químicas nanométricas e o estabelecimento das propriedades sensitivas e condutivas destes (VAN KREVELEN, 2009).

O presente trabalho visou a produção de nanocompósitos, compostos por nanopartículas de prata (N-Ag) revestidas por diferentes bases poliméricas, buscando avaliar suas

propriedades ópticas e condutoras. Utilizando o álcool polivinílico (PVA) e uma blenda composta por PVA/polianilina (PAni) para comparação de suas atividades como matrizes de sustentação, caracterizando-as assim, por absorção óptica, condutividade elétrica e pH.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese da Polianilina

A síntese da polianilina ocorreu de acordo com a metodologia descrita por Devendrappa, Rao e Prasad (2006). Brevemente, 2 g de persulfato de amônia ((NH₄)₂S₂O₈) foram dissolvidos em uma solução de 150 mL de ácido clorídrico (HCl) a 1 mol/L. Esta solução foi gotejada lentamente dentro de um balão contendo 4 mL de anilina e 40 mL de HCl a 1 mol/L, o sistema foi mantido em agitação por 2 horas sob uma temperatura regulatória de -10 °C. Após o tempo reacional, para a purificação da PAni sintetizada, esta foi filtrada e lavada com solução de HCl a 1 mol/L. Por fim, ela foi levada para um dessecador contendo cloreto de cálcio (CaCl₂), onde ficou até obter massa constante.

2.2. Síntese das Soluções Formadoras

O nitrato de prata (AgNO₃) foi utilizado como precursor das nanopartículas de prata (N-Ag), e como estabilizador destas, dois polímeros distintos. A primeira matriz de sustentação (N-Ag/PVA) foi composta pelo álcool polivinílico (PVA), e uma blenda de PAni/PVA foi produzida e utilizada na segunda (N-Ag/PVA-PAni).

Solução de AgNO₃/PVA: Com base no procedimento descrito por Porel *et al.* (2005), soluções de AgNO₃/PVA foram feitas, variando a concentração de AgNO₃, de acordo com a Tabela 1. Brevemente, 0,6 mL da solução de PVA foram adicionados a 0,5 mL de cada solução de AgNO₃ e diluídas com 2 mL de água, sob agitação constante, a 30 °C, por 10 min.

Tabela 1 - Relação da composição da solução de AgNO₃/PVA

Composição	Reagentes (mg/mL)	
	AgNO ₃	PVA
c1	5,5	200
c2	11,0	
c3	15,5	
c4	21,0	

Solução AgNO₃/PVA-PAni: Fundamentado no método proposto por Shahi *et al.* (2011), a blenda PVA-PAni foi preparada a partir da dissolução de 0,01 g da PAni base de esmeraldina em 1 mL de DMF (Dimetilformamida), em agitação a 50° C. Utilizando as composições, relacionadas anteriormente na Tabela 1, foram adicionado 0,2 mL de cada à solução de PAni. Sob agitação e temperatura constante foram então obtidas blends de AgNO₃/PVA-PAni.

2.3. Fabricação dos Nanocompósitos

As placas de vidro utilizadas para a fabricação dos nanocompósitos passaram por um processo de limpeza por ultrassonificação, primeiramente com isopropanol, posteriormente

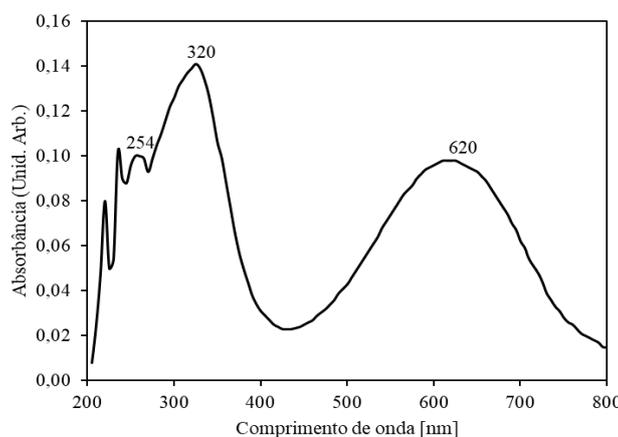
com metanol e por final acetona, por 10 min cada. Fazendo uso do método casting, espalhamento da solução formadora do filme em uma superfície lisa, as soluções de AgNO_3/PVA e $\text{AgNO}_3/\text{PVA-PAni}$ foram depositadas diretamente nas placas de vidro e posteriormente encaminhadas para o forno a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min, para a redução das nanopartículas de prata (N-Ag).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. PAni base de esmeraldina

Durante reação de polimerização para a síntese da polianilina a coloração variou de azul para verde azulado, mudando para uma tonalidade acobreada e finalmente obtendo um precipitado verde. O sólido verde obtido com a síntese química convencional, segundo Fornazier Filho (2009), é indicativo de formação da PAni sal de esmeraldina. Entretanto como pode ser observado no espectro UV-Vis da amostra (Figura 1), solubilizada em N-metil-2-pirrolidona (NMP), as bandas em 320 e 620 são característica da PAni base de esmeraldina que correspondem respectivamente à transição $\pi - \pi^*$ no anel benzênico e a excitação do anel quinoide (SHAHI *et al.*, 2011).

Figura 1 – Espectro UV-Vis da amostra PAni sintetizada



A absorvância em 254 nm corresponde ao cátion polianilínico (STEJSKAL; KRATOCHVÍL; RADHAKRISHNAN, 1993), de acordo com Tzou e Gregory (1992), pois após a formação de um precipitado verde não há mais formação de polímero, sendo assim os cátions não consumidos durante a reação, absorvem luz nessa região. O estado de oxidação da polianilina é totalmente dependente do pH, sendo maior que 4, este se torna não eletroatrativo. A medida da solução de PAni, em NMP, obteve um pH de 6,45 indicando a falha na formação do sal de esmeraldina (MOLAPO *et al.*, 2012).

3.2. Nanocompósitos poliméricos

A condutividade das soluções precursoras das nanopartículas de prata, exibidas na Tabela 2, demonstram que esta aumenta proporcionalmente com a concentração de nitrato de prata adicionados. Sendo relacionadas com a quantidade de cargas iônicas (Ag^+) móveis dissociadas (HIRANKUMAR *et al.*, 2005).

Tabela 2 – Condutividade das soluções precursoras dos filmes de PVA/N-Ag

Soluções PVA/ AgNO ₃	Condutividade (S.m ⁻¹)
PVA	0,031
c1	0,035
c2	0,051
c3	0,060
c4	0,079

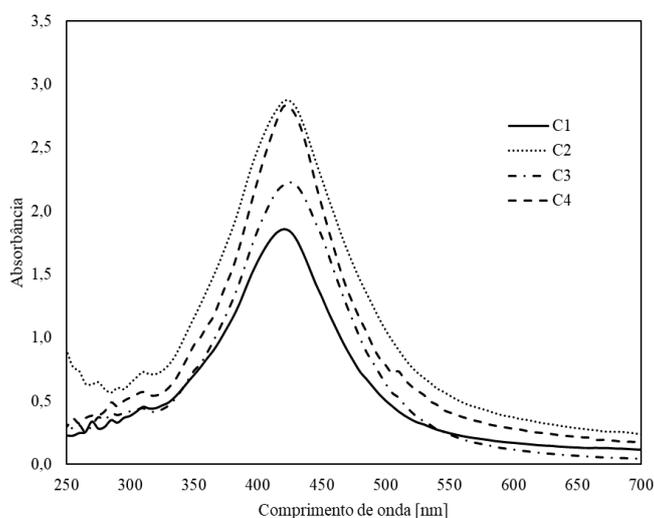
A síntese da nanopartícula de prata (N-Ag) para a produção do nanocompósito se deu por redução química do metal precursor através do tratamento térmico in situ em PVA. A matriz polimérica além de redutora e estabilizadora contribui para a distribuição homogênea da nanopartícula (ANTHONY *et al.*, 2005). Os filmes pós tratamento apresentaram coloração amarelada, observado na Figura 2, devido à fotossensibilidade da mistura coloidal de AgNO₃ e PVA (POREL *et al.*, 2005).

Figura 2 – Filmes poliméricos pós-tratamento térmico para a redução da nanopartícula



O espectro UV-Vis dos filmes (Figura 3) pode demonstrar a formação das nanopartículas. As bandas de absorção plasmônica, que representam a superposição das frequências do fenômeno de ressonância plasmônica, são características de cada superfície da partícula metálica. As bandas óticas localizadas na faixa de 320–600 nm, são funções da quantidade de prata dispersa nos filmes e o pico em ~420 nm, presentes nos filmes, estão relacionados com a morfologia da fase do metal (CLÉMENSON; DAVID; ESPUCHE, 2007).

Figura 3 – Espectro UV-vis dos nanocompósitos poliméricos de PVA/N-Ag



Segundo Zidan (1999) essa banda é característica da formação de um quelato, através da ligação coordenada da Ag⁺ com o grupo hidróxido do PVA. O pico de alta intensidade

(~420) foi relatado por Anthony *et al.* (2005), Porel *et al.* (2005) e Clémenson, David e Espuche (2007) em suas pesquisas de redução dos íons de prata em nanopartícula, sendo o aumento da intensidade deste proporcional a quantidade de prata.

A solubilidade parcial da PANi em DMF (HATAMZADEH; MAHYAR; JAYMAND, 2012; LI *et al.*, 2013) e a insolubilidade em água resultaram em uma solução heterogênea, produzindo um filme heterogêneo (Figura 4). Ademais a possível ligação de hidrogênio entre grupo hidroxila do PVA e o nitrogênio da anilina impediu a formação das nanopartículas de prata, não tendo resposta óptica visível comum de síntese da mesma (ULLAH, 2016).

Figura 4 – Filme da blenda de PVA-PANi/ AgNO₃, este a 21 mg mL⁻¹



4. CONCLUSÃO

As soluções poliméricas de PVA/AgNO₃ apresentaram condutividade >10⁻² S. m⁻¹, sendo o aumento desta, proporcional com o aumento da concentração de íons de prata na mesma. As blendas produzidas utilizando a PANi, conduziram a um filme heterogêneo devido a solubilidade parcial da mesma com o solvente DMF. E a ligação deste polímero ao grupo hidroxila do PVA impediram a formação das nanopartículas.

A produção de filmes poliméricos dopados com Ag ao utilizar de tratamento térmico conduziu na redução da mesma em nanopartículas, tendo estes apresentados em diferentes concentrações picos característicos de 420 nm no espectro UV-Vis, indicando a formação de N-Ag. Potencializando este polímero como matriz para fabricação nanocompósito, sendo necessário, para a verificação uma análise de microscopia eletrônica confirmando assim os diâmetros das nanopartículas sintetizadas.

5. REFERÊNCIAS

- ANTHONY, S. Philip *et al.* Thin films of metal-organic compounds and metal nanoparticle-embedded polymers for nonlinear optical applications. *Pramana*, [s.l.], v. 65, n. 5, p.871-879, nov. 2005.
- BEYENE, Hayelom Dargo *et al.* Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. *Sustainable Materials and Technol.*, [s.l.], v. 13, p.18-23, set. 2017.
- CLÉMENSON, S.; DAVID, L.; ESPUCHE, E. Structure and morphology of nanocomposite films prepared from polyvinyl alcohol and silver nitrate: Influence of thermal treatment. *J Polym Sci A1*, [s.l.], v. 45, n. 13, p.2657-2672, 2007.
- DEVENDRAPPA, H.; RAO, U.v. Subba; PRASAD, M.v.n. Ambika. Study of dc conductivity and battery application of polyethylene oxide/polyaniline and its composites. *Journal of Power Sources*, [s.l.], v. 155, n. 2, p.368-374, abr. 2006



- ESTADOS UNIDOS. Committee on Technology. National Science and Technology Council. THE NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE: *Supplement to the President's 2018 Budget*. [s. l.]: [s.n.], 2017. Disponível em: <https://www.nano.gov/sites/default/files/pub_resource/NNI-FY18-Budget-Supplement.pdf>. Acesso em: 28 fev. 2018.
- FORNAZIER FILHO, Yonis. Síntese, dopagem e caracterização da polianilina com sais de Fe (II) e Fe (III). 2009. 84 f.
- HATAMZADEH, Maryam; MAHYAR, Ali; JAYMAND, Mehdi. Chemical modification of polyaniline by N-grafting of polystyrenic chains synthesized via nitroxide-mediated polymerization. *J. Braz. Chem. Soc.*, [s.l.], v. 23, n. 6, p.1008-1017, jun. 2012.
- HEINEMANN, Sascha. Polymer-Based Matrix Composites. *Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials*, [s.l.], p.3-27, 2015.
- HIRANKUMAR, G. *et al.* Ag⁺ ion transport studies in a polyvinyl alcohol-based polymer electrolyte system. *J Solid. State Electr.*, [s.l.], v. 10, n. 4, p.193-197, 2 set. 2005.
- LI, Tingxi *et al.* Synthesis, characterization, and properties of aniline-pphenylenediamine copolymers. *High Performance Polymers*, [s.l.], v. 25, n. 3, p.348-353, maio 2013.
- MOLAPO, Kerileng M. *et al.* Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline. *International Journal of Electrochemical Science*, [s.l.], v. 7, p.11859-11875, jul. 2012.
- POREL, Shatabdi *et al.* Nanoparticle-Embedded Polymer: In Situ Synthesis, Free-Standing Films with Highly Monodisperse Silver Nanoparticles and Optical Limiting. *Chemistry of Materials*, [s.l.], v. 17, n. 1, p.9-12, jan. 2005.
- SHAHI, M. *et al.* Electrospun PVA-PANI and PVA-PANI- composite nanofibers. *Scientia Iranica*, [s.l.], v. 18, n. 6, p.1327-1331, dez. 2011.
- STEJSKAL, J.; KRATOCHVÍL, P.; RADHAKRISHNAN, N. Polyaniline dispersions 2. UV—Vis absorption spectra. *Synthetic Metals*, [s.l.], v. 61, n. 3, p.225-231, dez. 1993.
- TZOU, K.; GREGORY, R.v. Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions. *Synthetic Metals*, [s.l.], v. 47, n. 3, p.267-277, jun. 1992.
- ULLAH, Rizwan *et al.* Synthesis and characterization of polyaniline doped with polyvinyl alcohol by inverse emulsion polymerization. *Synthetic Met.*, [s.l.], v. 222, p.162-169, dez. 2016.
- VAN KREVELEN, D.W.; NIJENHUIS, K. Te. Typology of Properties. *Properties of Polymers*, [s.l.], p.49-67, 2009. ZIDAN, H.M. Effect of AgNO₃ filling and UV-irradiation on the structure and morphology of PVA films. *Polymer Testing*, [s.l.], v. 18, n. 6, p.449-461, set. 1999.