



Nanoestruturas de Polipirrole: Um Estudo Espectroscópico junto a Planejamento Fatorial

Milleny Ferreira^{1*}; Manuelle Boeira¹; Jacqueline Arguello Da Silva¹; Vladimir Lavayen¹

*¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil
vladimir.lavayen@ufrgs.br*

Palavras-Chave: polímeros condutores, espectroscopia, desenho experimental.

Introdução

Há um interesse crescente na fabricação de materiais com dimensionalidade reduzida (nanoestruturados), tais como filmes finos, tubos, fios e partículas, que podem apresentar propriedades marcadamente diferentes daquelas dos materiais poliméricos condutores volumosos atualmente.

O polipirrole (PPy) é de particular interesse entre os diversos polímeros condutores, devido à sua estabilidade ambiental, alta condutividade e boas propriedades redox, aliadas à disponibilidade comercial dos monômeros e a procedimentos de síntese relativamente simples. A morfologia dos polímeros condutores e a área superficial específica associada tornam-se importantes para certas aplicações de dispositivos de armazenamento de energia. O uso de corantes orgânicos pode ser útil, visto que a presença de alguns deles transforma a morfologia globular clássica do polipirrol em nanotubos ou nanofibras com área superficial específica aumentada.

O emprego de planejamentos fatoriais (DoE) na otimização de um estudo busca a redução de variabilidade de resultados, diminuição do tempo de análise e de custos. Diferentemente da maioria dos casos, em que a otimização das condições experimentais ocorre de maneira empírica o realizando a variação de uma só variável (OVAT) por vez. Contudo, o planejamento fatorial é amplamente difundido e consolidado devido às suas vantagens na otimização em relação a metodologia univariada. O DoE permite a geração de grandes quantidades de informações a partir de um pequeno número de experimentos, avaliando não só o efeito das variáveis, mas também o efeito da interação entre as variáveis na resposta. Neste reporte iremos abordar a síntese de nanoestruturas de polipirrole, a partir de monômero de pirrole, usando um planejamento fatorial simples (CS) de dois níveis, 2^3 , tendo variáveis independentes como o tempo, temperatura e velocidade de agitação da solução. Como variável dependente é usado a intensidade de alguns modos vibracionais ativos de espectroscopia no infravermelho associados a grau dopagem do polímero formado, como também a morfologia dos produtos presentes.



Material e Métodos

Inicialmente uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de monômero pirrol, recém destilado, junto a uma solução de cloreto de ferro, $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 98%, e um corante azo, como modificador para iniciar a polimerização, foi utilizado. Cada experimento foi realizado em diferentes velocidades de reação, temperatura e tempo de reação segundo o planejamento fatorial. O precipitado de polipirrole formado foi lavado diversas vezes com uma mistura de água Milli-Q, $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, a 25°C , e etanol, 95%, até que o filtrado permanecesse próximo da neutralidade; por fim, o material foi seco à temperatura ambiente para posterior análise (AFZAL, et al., 2017).

Foram realizados 18 experimentos de forma aleatória baseada nas combinações de condições mínima e máxima, (-1, +1) das variáveis independentes: **1)** nível de agitação (rotações por minuto, rpm), (395 rpm, 790 rpm); **2)** tempo de reação (1,5 h, 6 h); e **3)** temperatura de reação (-5°C , 25°C). Como variável dependente, foi usado a relação de intensidades de bandas ativas no espectro infravermelho (I_{1493} / I_{1543}), relacionadas ao grau de dopagem do polímero, além do tipo de morfologia presente nas amostras. A significância do modelo ($P < 0,05$) e os parâmetros de resposta individuais foram estimados utilizando ANOVA de uma via (MONTGOMERY, 2013; RODRIGUES PEREIRA FILHO, 2021).

As diferentes amostras foram caracterizadas usando os equipamentos: (1) Espectros no infravermelho médio foram registrados utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21. Para a análise foram preparadas pastilhas de 1 mm de espessura e 5 mm de diâmetro, aproximadamente. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , em modo de transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras. (2) As medições microscópicas do material nanoestruturado sintetizado foi realizado usando o microscópio eletrônica de varredura marca Zeiss modelo EVO MA10, usando voltagem de 10 a 20 KV e corrente de filamento de 2.72 A.

Resultados e Discussão

As diversas amostras sintetizadas foram caracterizadas usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Onde são observados a presença de partículas da ordem dos nanômetros como de varetas de diferentes tamanhos com seção transversal quadrada. Na Figura 1 podemos observar, na amostra produzida na condição (nível de agitação, tempo de reação, temperatura de reação), (+1, -1, -1), a presença de varetas de seção



transversal quadrada tendendo a forma retangular. Assim também, como na amostra (-1, -1, +1) a presença de material particulado.

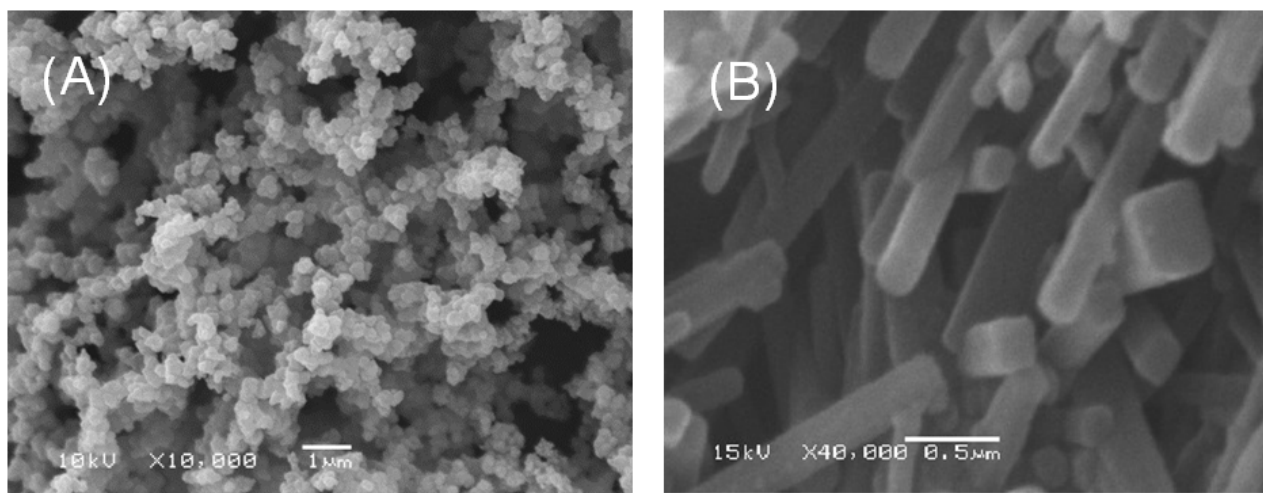


Figura 1. Imagens de microscopia eletrônica de varredura na amostra de condição (-1, -1, +1) (A) e na amostra de condição (+1, -1, -1) (B). Onde se observa presença de nanopartículas e de varetas de seção quadrada da ordem de nanômetros.

As amostras sintetizadas foram analisadas no espectrômetro de infravermelho no intervalo $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$. As vibrações dos anéis envolvendo a deslocalização de elétrons π são afetadas pelo grau de dopagem no polímero. Nesse sentido, o parâmetro coordenado de conjugação, que utiliza as faixas de intensidade da razão próximas aos picos de 1485 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} , permite calcular o grau de conjugação como de dopagem do polímero. A maior ordem de grandeza desta razão, maior a dopagem. Assim, os modos vibracionais em 1493 cm^{-1} e 1543 cm^{-1} foram escolhidos como variável independente, (I_{1493} / I_{1543}), no planejamento fatorial.

Foi observado a presença de uma banda em torno de 1100 cm^{-1} relacionada ao modo de alongamento do grupo NH^+ . Se identifico as bandas no polímero perto de 1538 cm^{-1} e 1485 cm^{-1} , as quais foram atribuídas aos modos longitudinais $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{N}$ respectivamente. As vibrações a 1341 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} foram associadas aos modos *no-plano* $=\text{C}-\text{H}$. Assim também, a banda perto de 1145 cm^{-1} ao modo $\text{C}-\text{N}$. A banda perto de 894 cm^{-1} é relacionada ao modo de deformação do anel no polímero. No monômero, os modos vibracionais presentes estão no intervalo $1350 - 400\text{ cm}^{-1}$. Tendo sido observado modos longitudinais em 1016 cm^{-1} , 1049 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} , e 1424 cm^{-1} . Uma banda perto de 1039 cm^{-1} é relacionada à vibração de deformação $\text{N}-\text{H}$, e a vibração de deformação de anel de flexão fora do plano $\text{C}-\text{H}$ em 830 cm^{-1} .



A aplicação do planejamento fatorial (2^3) mostra que as variáveis de nível de agitação e tempo de reação mostra-se como muito significativas, com um grau de significância de 5%. Logo do qual o modelo foi refinado num desenho fatorial (2^2), onde se visualiza que a combinação de variáveis de 25 °C na temperatura de reação e 790 rotações por minuto produzem a maior diferença na relação de intensidade (I_{1493} / I_{1543}). O produto obtido são varetas bem definidas da ordem dos 200 nanômetros de largura. Veja-se Figura 1b. Finalmente, o planejamento fatorial refinado, com um grau de significância de 5%, ou nível de confiança do 95%, mostra que o valor de probabilidade de significância (-p) da interação nível de agitação e temperatura de reação é maior que o valor tabelado. O que significa, que se rejeita a hipótese nula nesta interação e que ilhe é significativa estatisticamente.

Na Figura 2 se observa o gráfico de probabilidade normal do planejamento sem refinamento mostrando que a temperatura de reação tem maior efeito junto a combinação de variáveis tempo de reação/temperatura de reação. A Figura 3 mostra o gráfico de contorno do planejamento 2^3 depois da etapa de refinamento, onde se observa a região com melhor condição para formação de varetas de polipirrole da ordem dos nanômetros neste estudo.

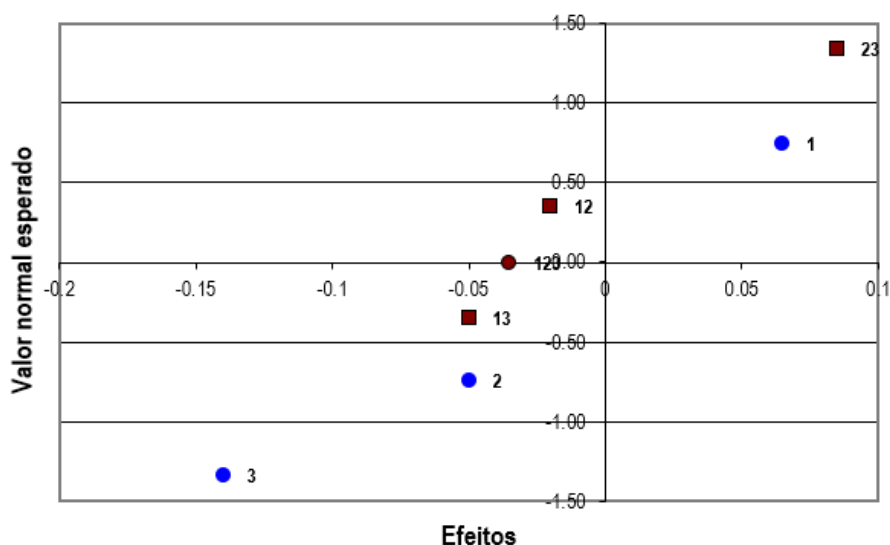


Figura 2. Gráfico de probabilidade normal dos efeitos no desenho fatorial. Onde (1) é o nível de agitação (rotações por minuto, rpm). (2) é o tempo de reação. e (3) temperatura de reação.

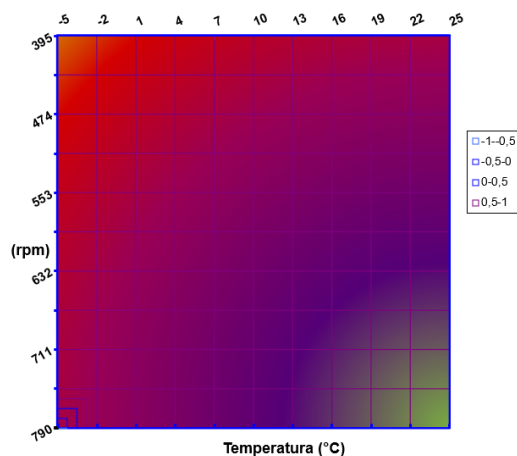


Figura 3. Gráfico de contorno do planejamento 2^3 refinado, mostrando a velocidade de agitação (rpm) e a temperatura de reação ($^{\circ}\text{C}$) como variáveis dependentes.

Conclusões

Neste trabalho se descreve a formação de estruturas de polipirrole usando ferramentas de planejamento fatorial. Onde como variável independente a relação de (I_{1493} / I_{1543}). A qual, está relacionada ao grau de dopagem do polímero. Logo de refinamento do modelo se obtém que a combinação onde se produz maior dopagem é 25°C e nível de agitação na reação de 790 rotações por minuto. A morfologia presente nesta condição de síntese é a de varetas bem definidas de seção transversal quadrada da ordem de 200 nm de largura. Outras combinações das variáveis de síntese produziram nanopartículas de polipirrole. O uso de planejamento fatorial mostra que a combinação de variáveis tempo de reação/temperatura de reação como a temperatura são significativas e precisam ser analisadas com maior atenção futuramente. Como resultado precisa-se de um estudo em maior precisão destas condições de síntese.

Agradecimentos

Agradecimentos ao agencias financiadoras CNPq, FAPERGS, CAPES, PRH50/UFRGS.

Referências

- AFZAL, A.; ABUILAIWI, F.A.; HABIB, A.; AWAI, S.B.; ATIEH, M.A. Polypyrrole/carbon nanotube supercapacitors: Technological advances and challenges, **J. Power Sources**, 352, 174-186, 2017.
- BREDAS, J.L.; SCOTT, J.C.; YAKUSHI, K.; STREE, G.B. Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doing, **Phys. Rev. B**, 30, 1023-1025, 1984.
- CHEN, J.H.; HUANG, Z.P.; WANG, D.Z.; YANG, S.X.; LI, W.Z.; WEN, J.G.; REN, Z.F. Electrochemical synthesis of polypyrrole films using stainless steel mesh as substrate for battery application. **Synth Met**, 125, 289-294. 2002.



HU Y.; LI H.; WANG Z.; ZHU M.; PEI Z.; XUE Q.; YAN H.; ZHI, C. Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor, **Nano Energy**, 22, 422-438, 2016.

LARKIN, P. **Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation**, Elsevier, Waltham, MA. 2011.

MONTGOMERY, D.C. Design and analysis of experiments, John Wiley & Sons Editora, 2013.

RODRIGUES PEREIRA FILHO, E., Planejamento fatorial em química: Maximizando a Obtenção de Resultados, EdUFSCar. 2021.

XU, J.; HU, J.; QUAN, B.; WEI, Z. Decorating polypyrrole nanotubes with Au nanoparticles by an in situ reduction process, **Macromol. Rapid Commun.** 30, 936–940, 2009.

YANG X.; LI, L.; ZHAO, Y. Ag/AgCl-decorated polypyrrole nanotubes and their sensory properties, **Synth. Met.**, 160, 1822-1825, 2010.