

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

IGOR OLIVEIRA ROCHA

ESTUDOS CINÉTICOS, MORFOLÓGICOS E ESPECTROSCÓPICOS DE
NANOCOMPÓSITOS PEDOT-AuNPs ESTABILIZADOS POR GOMA DE ACÁCIA
EM DISPERSÃO AQUOSA

CURITIBA

2014

IGOR OLIVEIRA ROCHA

ESTUDOS CINÉTICOS, MORFOLÓGICOS E ESPECTROSCÓPICOS DE
NANOCOMPÓSITOS PEDOT-AuNPs ESTABILIZADOS POR GOMA DE ACÁCIA
EM DISPERSÃO AQUOSA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Química, subárea Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti
Coorientação: Prof.^a Dr.^a Izabel Riegel-Vidotti
Coorientação: Prof.^a Dr.^a Elisa S. Orth

CURITIBA

2014

-
- R672e Rocha, Igor Oliveira
Estudos cinéticos, morfológicos e espectroscópicos de nanocompósitos
pedot-AuNPs estabilizados por goma de acácia em dispersão aquosa/ Igor
Oliveira Rocha. – Curitiba, 2014.
88 f. : il. color. ; 30 cm.
- Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-graduação em Química, 2014.
- Orientador: Marcio Vidotti – Co-orientador: Izabel Riegel-Vidotti. – Co-
orientador: Elisa S. Orth.
Bibliografia: p. 76-85.
1. Materiais nanoestruturados. 2 Polímeros condutores. 3. Ouro. 4. Gomas
e resinas. 5. Acácia. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vidotti, Marcio. III.
Riegel-Vidotti, Izabel . IV. Título.

CDD: 620.192

TERMO DE APROVAÇÃO

**ESTUDOS CINÉTICOS, MORFOLÓGICOS E ESPECTROSCÓPICOS DE
NANOCOMPÓSITOS PEDOT-AU ESTABILIZADOS POR GOMA DE ACÁCIA EM
DISPERSÃO AQUOSA**

por

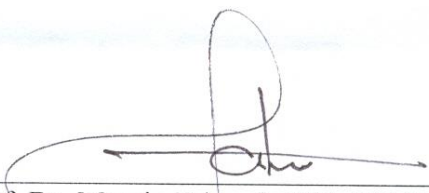
IGOR OLIVEIRA ROCHA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

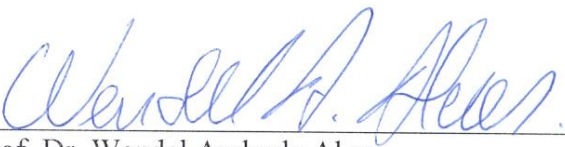
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:


Orientador:



Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Wendel Andrade Alves
Centro de Ciências Naturais e Humanas - UFABC



Prof. Dr. Herbert Winnischofer
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 25 de fevereiro de 2014.

À dona Ivana,
eterna grande parceira e
apoiadora em todas as loucuras.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Dr. Marcio Vidotti, Prof.^a Dr.^a Elisa S. Orth e Prof.^a Dr.^a Izabel Riegel-Vidotti pela dedicação e paciência no desenvolvimento do trabalho durante esses dois anos de mestrado.

À minha família por todo o apoio e auxílio, em especial a minha mãe, que sempre tentou compreender, apoiar e apontar o melhor caminho para minhas decisões.

A todos os amigos e colegas do GPMin, em especial à Emili Lucht e Raquel Vichessi, que foram muito importantes na realização desse trabalho, bem com à Heloíse Barros, Renan Campos e Aline Grein na discussão e elucidação de algumas dúvidas.

Aos professores Herbert Winnischofer e Wendel Andrade Alves pela avaliação da defesa do trabalho.

Ao Curso de Pós-Graduação em Química, do Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná, na pessoa do seu coordenador Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, pelo apoio recebido. E ao Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Química, pela compreensão e resolução de problemas.

À Prof.^a Dr.^a Marcela Mohallem Oliveira pela participação na banca do exame de qualificação, por suas contribuições e sugestões no trabalho.

Ao Prof. Dr. Aldo Zarbin do DQ/UFPR e ao Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando do IQ/USP pela utilização dos espectrofotômetros Renishaw.

Aos técnicos do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas imagens obtidas.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

*“Pelas suas técnicas prodigiosas, o homem ultrapassa, ao que parece,
os contextos do seu próprio pensamento.”*
—Gaston Bachelard

“A razão humana, assim como o raio do elétron, são apenas resumos estatísticos.”
—Gaston Bachelard

RESUMO

O desenvolvimento de compósitos condutores é uma área de grande interesse tecnológico, no que se refere à ampla variedade de aplicações nas quais esses materiais podem ser empregados, que abrange desde a produção de dispositivos eletrocromáticos até sensores e sistemas eletrocatalíticos. Com a processabilidade desses materiais em meio aquoso utilizando polímeros naturais, essa gama de aplicações se torna ainda maior, já que uma matriz de origem natural com inerente biocompatibilidade possibilita o emprego desses materiais em sistemas vivos como no desenvolvimento de biossensores e de dispositivos liberadores de drogas. Nessa perspectiva, foi realizado o estudo da síntese de nanocompósitos contendo o polímero condutor poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e nanopartículas de ouro (AuNPs) em dispersão aquosa de goma arábica comercial obtida de árvores do gênero *Acacia* (GA). Essa proposta se baseia na modificação do emprego de moléculas sintéticas tradicionalmente utilizadas como estabilizantes de dispersões coloidais para uma substância oriunda de fonte renovável. Isto abre um campo de investigação para desenvolvimento de produtos com alto valor agregado baseados no extrato gomoso da espécie de *Acacia* cultivada no Brasil. Os resultados obtidos mostraram que além da GA ser um excelente estabilizante para os compósitos estudados, a variação na sua concentração durante a síntese desses materiais, possibilitou o controle de propriedades como tamanho e polidispersividade das AuNPs, bem como morfologia e comportamento eletroquímico dos filmes compósitos. Além disso, a abordagem cinética empregada mostrou ser uma ferramenta inovadora no controle de propriedades dos nanomateriais e na elucidação da influência dos reagentes e dos estabilizantes nos mecanismos de formação.

Palavras-chave: nanocompósitos condutores, PEDOT, AuNPs, goma de acácia

ABSTRACT

The development of conductive composites is a research area with great technological interest, as regards the wide range of applications which can be given to these materials, accomplishing from the production of electrochromic devices to sensors and electrocatalytic systems. By processing these materials in aqueous media making use of natural polymers, this scope of applications becomes even wider, since a natural based matrix with inherent biocompatibility allows the usage of such materials in living systems as on the development of biosensors and of drug-delivery devices. In this perspective, the study on the synthesis of nanocomposites containing the conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and gold nanoparticles (AuNPs) was performed in aqueous dispersion using commercial Arabic gum obtained from *Acacia* trees (GA). The proposal is based upon the modification of using synthetic molecules traditionally employed as stabilizers in colloidal dispersions to a substance obtained from renewable resources. It also opens up a field of investigation for the development of products with high added value based on the gummous extract from the *Acacia* species cultivated in Brazil. The achieved results showed that besides GA being an excellent stabilizer for the studied nanocomposites, by the variation of its concentration during the synthesis of these materials, the control of some properties was possible, namely size and polydispersity of AuNPs, as well as morphology and electrochemical behavior of composite films. Moreover, the kinetic approach employed in this research showed to be an innovative tool on the control of nanomaterials properties and on the elucidation of how reactants and stabilizers influence formation mechanisms.

Key-words: conductive nanocomposites, PEDOT, AuNPs, acacia gum

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MODELO DE FORMAÇÃO DE PARTÍCULA COLOIDAL	23
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DO ESQUELETO POLISSACARÍDEO DA GA E SUAS UNIDADES MONOSSACARÍDEAS (●= B(1,3)-D-GALACTOSE; ○= 6-GALACTOSE; A= ARABINOSE; R1= RAMNOSE-ÁCIDO GLUCURÔNICO; R2= GALACTOSE-3-ARABINOSE; R3= ARABINOSE-3-ARABINOSE-3-ARABINOSE) .	25
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SÍNTESE DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA	31
FIGURA 4 - ASPECTO VISUAL DAS DISPERSÕES AQUOSAS DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA VARIANDO A CONCENTRAÇÃO DA GA DE 0,07 % _{M/V} – 7,00 % _{M/V}	32
FIGURA 5 - ESPECTROS NA REGIÃO DO UV-Vis PARA FORMAÇÃO DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA COM 3,50 % _{M/V,GA}	32
FIGURA 6 – ESPECTROS NA REGIÃO DO UV-Vis COM: A) SÍNTESE DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA E B) ADIÇÕES DE GA A SOLUÇÃO DE AuCl ₄ ⁻ .	33
FIGURA 7 - ESPECTROS UV-Vis DA SÍNTESE DOS COMPÓSITOS PEDOT-AuNPs/GA COM 3,50 % _{M/V,GA} E DO SOBRENADANTE OBTIDO APÓS CENTRIFUGAÇÃO: A) COM RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE EDOT E AuCl ₄ ⁻ E B) COM EXCESSO DE AuCl ₄ ⁻	34
FIGURA 8 - ESQUEMA DO PROCESSO DE DOPAGEM SECUNDÁRIA DAS CADEIAS DE PEDOT NA PRESENÇA DE BENZENO E AuCl ₄ ⁻	35
FIGURA 9 - ESPECTROS NA REGIÃO DO UV-Vis PARA FORMAÇÃO DO COMPÓSITO PEDOT/GA COM 3,50 % _{M/V,GA}	37
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DA ESTRUTURA QUINOIDAL ASSUMIDA PELA CADEIA DE PEDOT QUANDO SOFRE INTERAÇÃO COM AuNPs.....	38
FIGURA 11 - ESPECTROS UV-Vis IN SITU OBTIDOS PARA FILMES ELETROSSINTETIZADOS DE PEDOT:PSS EM DIFERENTES POTENCIAIS.....	38
FIGURA 12 - ESPECTROS RAMAN OBTIDOS NO LASER VERMELHO (633 nm) PARA OS COMPÓSITOS PEDOT/GA E PEDOT-AuNPs/GA.....	40
FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO PEDOT E ATRIBUIÇÃO DAS LIGAÇÕES.....	40

FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO DAS INTERAÇÕES NO HÍBRIDO PEDOT:PSS41	
FIGURA 15 - ESPECTROS RAMAN OBTIDOS PARA OS COMPÓSITOS PEDOT E PEDOT-AuNPs/GA UTILIZANDO RADIAÇÃO VERDE	43
FIGURA 16 - ESPECTROS RAMAN OBTIDOS COM LASER VERDE DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA COM CONCENTRAÇÕES DIFERENTES DE GA NA SÍNTESE. ACUMULAÇÃO DE DOIS ESPECTROS	45
FIGURA 17 – ESPECTROS NA REGIÃO DO UV-Vis DO SOBRENADANTE OBTIDO APÓS CENTRIFUGAÇÃO DOS COMPÓSITOS PEDOT-AuNPs/GA COM EXCESSO DE AuCl_4^-	46
FIGURA 18 - ESPECTROS RAMAN DO COMPOSTO PEDOT-AuNPs/GA COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE GA NA SÍNTESE. LASER VERDE. ACUMULAÇÃO DE DOIS ESPECTROS	47
FIGURA 19 - PERFIL CINÉTICO PARA FORMAÇÃO DO COMPÓSITO PEDOT/GA COM 3,50 % $_{M/V,GA}$ OBTIDO EM 700 nm	49
FIGURA 20 - PERFIL CINÉTICO PARA FORMAÇÃO DE PEDOT-AuNPs/GA OBTIDO EM 540 NM COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GA	51
FIGURA 21 - VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO DAS AuNPs (k_{AuNPs}) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE GA. OS TEMPOS EM DESTAQUE CORRESPONDEM AO FINAL DA REAÇÃO NOS PONTOS CORRESPONDENTES	54
FIGURA 22 - DIAGRAMA DE LA MER	55
FIGURA 23 - ESPECTROS DE UV-Vis DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA COM 1,05% $_{M/V,GA}$	57
FIGURA 24 - PERFIL CINÉTICO PARA FORMAÇÃO DE PEDOT-AuNPs/GA OBTIDO EM 540 NM COM 3,50 % $_{M/V,GA}$ E AS 1ª E 2ª DERIVADAS DA CURVA AJUSTADA. AS LINHAS SÓLIDAS CORRESPONDEM AO AJUSTE PELA EQUAÇÃO 6	59
FIGURA 25 - IMAGENS DE TEM PARA AMOSTRAS COM: (A) 1,05 % $_{M/V,GA}$ E (C) 3,50 % $_{M/V,GA}$ E OS RESPECTIVOS HISTOGRAMAS COM TAMANHOS DE PARTÍCULAS (B) E (D)	60
FIGURA 26 - CURVA DE AJUSTE MONITORADA EM 540 nm PARA O EXPERIMENTO CINÉTICO PARA A FORMAÇÃO COM COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA COM 0,35 % $_{M/V,GA}$	62
FIGURA 27 - ESPECTROS DE UV-Vis NORMALIZADOS EVIDENCIANDO A BANDA SPR NO FINAL DA SÍNTESE DOS COMPÓSITOS PEDOT-AUNPS/GA: A) $C_{GA} < 1,00$ % $_{M/V}$ E B) $C_{GA} > 1,00$ % $_{M/V}$	63

FIGURA 28 - PERFIS CINÉTICOS DA FORMAÇÃO DE PEDOT-AUNPS OBTIDOS EM 540 nm, COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GA (< 1,00 % _{MV})	65
FIGURA 29 - IMAGENS DE TEM DE UMA AMOSTRA COM 0,17 % _{MV,GA} : A) COM AUMENTO DE 40.000 VEZES, B) COM AUMENTO DE 400.000 VEZES E C) HISTOGRAMA COM TAMANHOS DE PARTÍCULAS	66
FIGURA 30 - PERFIS DE FORMAÇÃO DO COMPÓSITO PEDOT-AUNPS/GA OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-Vis COM: A) 0,02 % _{MV,GA} , B) 0,17 % _{MV,GA} E C) 1,40 % _{MV,GA}	67
FIGURA 31 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ETAPAS ENVOLVIDAS NA FORMAÇÃO DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA.....	68
FIGURA 32 - IMAGENS DE SEM DE FILMES CONTENDO OS COMPÓSITOS PEDOT/GA e PEDOT-AuNPs/GA COM CONCENTRAÇÕES GA DE RESPECTIVAMENTE: A e B) 0,50 % _{MV} , C e D) 1,05 % _{MV} , E e F) 3,50 % _{MV}	70
FIGURA 33 - VOLTAMOGRAMAS DE ELETRODOS DE ITO MODIFICADOS POR EPD COM -1,20 V POR 2 h COM OS COMPÓSITOS PEDOT-AuNPs/GA E PEDOT/GA COM CONCENTRAÇÃO DE GA DE 0,17 % _{MV} , 0,50 % _{MV} E 1,70 % _{MV} CONTRA UM ELETRODO DE Ag/AgCl _{sat} OBTIDO EM KCl 0,1 mol L ⁻¹ EM 10 mV s ⁻¹	72
FIGURA 34 - REPRESENTAÇÃO DAS INTERFACES PRESENTES DURANTE A VOLTAMETRIA CÍCLICA	73
FIGURA 35 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS	76

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ESTRUTURAS ESQUEMÁTICAS DOS PRINCIPAIS POLÍMEROS CONDUTORES.....	18
TABELA 2 - CONCENTRAÇÕES DE GA E OS CORRESPONDENTES VALORES DE CONSTANTE DE FORMAÇÃO DO PEDOT (k_{PEDOT}) ENCONTRADOS PARA AS CURVAS AJUSTADAS EM 700 nm NA SÍNTESE DE PEDOT/GA	50
TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO DE GA E SEUS CORRESPONDENTES VALORES DE k_{PEDOT} E k_{AuNPs} ENCONTRADOS PARA OS AJUSTES EM 540 nm DA SÍNTESE DE PEDOT-AuNPs/GA	53
TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DO ESTABILIZANTE E OS VALORES DOS MÁXIMOS DAS 1ª E 2ª DERIVADAS DAS CURVAS AJUSTADAS	59
TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO DE GA E AS RESPECTIVAS DURAÇÕES CARACTERÍSTICAS PARA A PRIMEIRA ETAPA DE CRESCIMENTO DAS AuNPs	65

LISTA DE SIGLAS

APS	- persulfato de amônio
AuNPs	- nanopartículas de ouro
C_{GA}	- concentração de goma de acácia
CE	- contra eletrodo
EDOT	- 3,4-etilenodioxitiofeno
E_g	- energia do <i>bandgap</i>
ER	- eletrodo de referência
EPD	- deposição eletroforética
GA	- goma de acácia
ITO	- óxido de índio dopado com estanho
k_{AuNPs}	- constante de formação das nanopartículas de ouro
k_{PEDOT}	- constante de formação do poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PANI	- poli(anilina)
PEDOT	- poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PPy	- poli(pirrol)
PSS	- poli(estireno sulfonato)
PVP	- poli(vinilpirrolidona)
SEM	- microscopia eletrônica de varredura
SERS	- espectroscopia Raman intensificada de superfície
SPR	- ressonância plasmônica de superfície
TEM	- microscopia eletrônica de transmissão
UV-Vis	- ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 MOTIVAÇÃO.....	16
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
1.2.1 Polímeros condutores	17
1.2.2 Materiais híbridos de polímero condutor-metal.....	20
1.2.3 GA como estabilizante de materiais condutores	23
2 OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS.....	28
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	29
3.3 ESTUDOS CINÉTICOS	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS E CARACTERIZAÇÃO POR UV-VIS.....	31
4.1.1 Síntese de PEDOT-AuNPs/GA.....	31
4.1.2 Síntese de PEDOT/GA	36
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	37
4.3 ESTUDOS CINÉTICOS DA FORMAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	48
4.3.1 Estudos cinéticos da síntese de PEDOT/GA	48
4.3.2 Estudos cinéticos para a síntese de PEDOT-AuNPs/GA com $C_{GA} > 1,00$ % _{m/v} e correlações com análises de TEM.....	50
4.3.3 Estudos cinéticos para a síntese de PEDOT-AuNPs/GA com $C_{GA} < 1,00$ % _{m/v}	62
4.3.4 Resumo dos estudos cinéticos para a síntese de PEDOT-AuNPs/GA	66
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DOS FILMES FORMADOS POR SEM	69
4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS MODIFICADOS.....	71
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
REFERÊNCIAS	77

1. INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

O desenvolvimento de dispositivos baseados em nanocompósitos condutores vem se tornando uma área de pesquisa com relevância cada vez maior. Nesses dispositivos é possível combinar as vantagens de polímeros condutores com as propriedades únicas de partículas em nanoescala obtendo uma classe de materiais novos e versáteis.¹⁻³

Apesar do grande potencial de aplicação dos materiais condutores baseados em poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e o interesse em obter compósitos com nanopartículas de ouro (AuNPs), existe a dificuldade na processabilidade desses materiais em meio aquoso e os dispersantes geralmente utilizados são derivados da indústria petroquímica. Nessa perspectiva, a goma arábica comercial obtida de árvores do gênero *Acacia* (GA) se insere como uma alternativa de estabilizante na reação de formação de nanocompósitos, uma vez que ela é obtida de fonte renovável, apresenta solubilidade em água elevada e boa capacidade dispersante.

A obtenção de nanocompósitos condutores estabilizados por GA e processados em dispersão aquosa abre então um campo de pesquisa interessante no que se refere à produção de materiais com diversas aplicações tecnológicas. Essas pesquisas também visam uma possível utilização da GA de origem nacional, que ainda não é explorada comercialmente, em materiais com alto valor agregado.

Muitos estudos discutem métodos de produção desses materiais híbridos, entretanto ainda é pequeno o conhecimento em relação ao estabilizante durante a reação de síntese. Pouco se sabe também em como esse conhecimento pode ser útil no controle de propriedades como tamanho de partículas e morfologia de filmes finos, que são fundamentais na construção de dispositivos baseados em nanoestruturas.

Adicionalmente, o estudo cinético na formação das partículas em dispersão se apresenta como uma ferramenta importante na compreensão e na elucidação dos mecanismos de reação. Com a abordagem cinética, é possível correlacionar etapas reacionais e o papel dos reagentes com tamanho e morfologia dos materiais obtidos.⁴⁻⁹ Por essa razão, os estudos cinéticos da síntese de nanomateriais

constituem uma ferramenta inovadora e promissora na projeção de novos materiais multifuncionais.

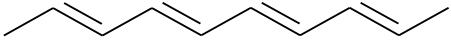
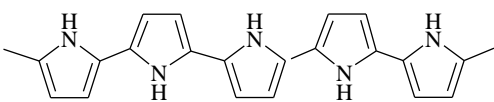
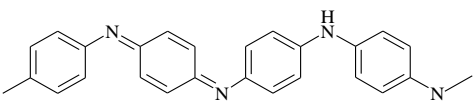
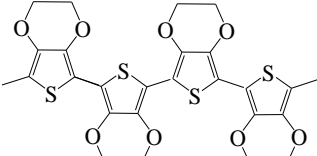
Nessa perspectiva, a síntese de compósitos de PEDOT e AuNPs em dispersão aquosa de GA se mostra como uma possibilidade inovadora na síntese de compósitos condutores, tanto no que se refere à processabilidade desses materiais em água quanto pela possibilidade de aplicações biotecnológicas de dispositivos eletrônicos.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 Polímeros condutores

Desde a descoberta dos polímeros condutores com o poli(acetileno), no final da década de 1970, o interesse nesses materiais tem crescido de forma contínua.¹⁰ Atualmente, existe uma grande variedade de novos polímeros e seus derivados, constituídos basicamente por anéis aromáticos ou cadeias lineares com alternância entre ligações simples e duplas, que possibilitam o transporte de elétrons pelos orbitais π conjugados. Esses materiais aliam as propriedades elétricas e ópticas de semicondutores com as propriedades mecânicas e de processamento dos polímeros. Na TABELA 1 são mostradas as estruturas dos polímeros condutores mais utilizados, os quais são aplicados no desenvolvimento de baterias recarregáveis, dispositivos eletrocromáticos, plásticos condutores,¹¹ dispositivos liberadores de drogas,¹² diodos emissores de luz,¹³ sensores e biossensores,^{14,15} eletrocatalise e proteção à corrosão.¹⁶⁻¹⁸

TABELA 1 - ESTRUTURAS ESQUEMÁTICAS DOS PRINCIPAIS POLÍMEROS CONDUTORES

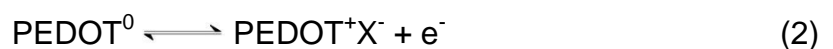
NOME	ESTRUTURA LINEAR
poli(acetileno)	
poli(pirrol)	
poli(anilina)	
poli(3,4-etilenodioxitiofeno)	

Nos polímeros, assim como nos cristais, a interação entre celas unitárias leva à formação de bandas eletrônicas, sendo o valor de energia do *bandgap* (E_g) entre as bandas de condução e valência determinante para as propriedades eletrônicas intrínsecas do material. Os polímeros condutores apresentam em geral valores de E_g maiores que 1,5 eV, o que os torna materiais isolantes. A partir de oxidação ou redução das cadeias poliméricas, obtém-se então a diminuição da E_g , fazendo com que esses materiais passem a ser condutores. Esses processos ocorrem com a formação de pólarons, isto é, íons radicais associados a uma distorção da cadeia polimérica, e bipólarons, isto é, pares de cargas semelhantes associados a fortes distorções locais da rede polimérica.¹⁹

O valor de E_g de um polímero pode ser modulado para corresponder a determinado valor de energia pela utilização de diferentes grupos funcionais. Em relação aos polímeros baseados em anéis tiofênicos, com a adição de substituintes doadores de elétrons, o *bandgap* do polímero é diminuído. Quando ambas as posições 3- e 4- são substituídas, o impedimento estérico entre os grupos laterais em anéis adjacentes resulta na torção da cadeia conjugada, reduzindo o comprimento da conjugação e aumentando o *bandgap*. O substituinte também influencia propriedades como solubilidade, estabilidade térmica, potencial de oxidação, estrutura eletrônica e condutividade do polímero. Carlberg e colaboradores²⁰ estudaram o PEDOT, no qual os anéis tiofênicos são substituídos com uma ponte contendo oxigênio nas posições 3- e 4-. Essa ponte, do tipo oxietileno, aumenta as propriedades de transporte iônico do PEDOT quando comparado a outros politiofenos.

O PEDOT possui condutividade elevada e pode ser encontrado tanto na forma neutra (reduzida) quanto na forma dopada (oxidada), sendo que a interconversão entre as formas se dá pelos processos de dopagem primária e secundária. O processo de dopagem primária dos polímeros condutores se refere à adição de substâncias que diminuem a E_g , alterando as propriedades eletrônicas da estrutura polimérica, e possibilitando a propriedade de condução de elétrons.²¹ Já a dopagem secundária, segundo MacDiarmid e Epstein,²² é a inserção de uma substância aparentemente inerte que proporciona um aumento adicional à condutividade de um polímero primariamente dopado. A dopagem secundária se diferencia da dopagem primária no fato de que as novas propriedades intensificadas podem persistir mesmo com a remoção completa do dopante secundário.

As reações de dopagem dos polímeros conjugados estão relacionadas ao transporte de íons e elétrons no material. Dependendo das espécies de compensação de carga usadas durante a polimerização, pode ocorrer tanto inserção quanto liberação de cátions e ânions durante o processo eletroquímico redox. Se um poliânion é usado como eletrólito de suporte durante a preparação do polímero condutor, esse poliânion é então imóvel durante os processos redox, já que ele se encontra incorporado à matriz polimérica em escala molecular. Dessa forma, existem duas possíveis reações acontecendo durante os processos de dopagem / desdopagem conforme esquematizado nas Equações 1 e 2:



Em que A^- é o poliânion utilizado durante a síntese, e M^+ e X^- são o cátion e o ânion do sal utilizado como eletrólito de suporte durante a caracterização eletroquímica.

Dentre as diversas formas de obtenção do PEDOT, a polimerização química tem a vantagem de possibilitar a fabricação do polímero em qualquer tipo de substrato e em grande escala. O PEDOT é comercialmente encontrado em dispersões aquosas na presença de poli(estirenosulfonato) (PSS⁻) sob o nome de BAYTRON P. O híbrido PEDOT:PSS apresenta principalmente dois tipos de conformações para os segmentos de PSS por causa das diferentes interações

coulômbicas e das interações polímero / água. As interações coulômbicas entre os ânions PSS^- e os segmentos de PSS^- ligados ao PEDOT são protegidas pelas cargas positivas no PEDOT, levando a uma conformação enovelada com os segmentos de PSS^- juntos às cadeias de PEDOT. Os segmentos de PSS^- formam vesículas para prevenir o contato do PEDOT com a água, reduzindo as interações entre PEDOT e água. Essas vesículas apresentam estrutura do tipo *core/shell* com PEDOT no centro e PSS^- ao redor. Por outro lado, os segmentos PSSH não ligados a PEDOT (segmento com excesso de PSS^-) dissociam-se em ânions PSS^- e prótons.

Os segmentos de PSS adotam uma conformação linear para minimizar as repulsões coulômbicas e agem como correntes entre as vesículas. Os ânions PSS^- na casca de cada vesícula tentam se repelir, e por isso, elas tendem a se separar, ficando o mais longe possível. Essa estrutura é conservada nos filmes de PEDOT:PSS, em que a casca isolante rica em PSS^- forma uma barreira energética para o transporte de carga através das cadeias de PEDOT. A conformação enovelada do PEDOT também leva à localização dos transportadores de carga em suas cadeias. Ambos são então responsáveis pela baixa condutividade de filmes de PEDOT:PSS recém preparados a partir dispersões aquosas.²³

1.2.2 Materiais híbridos de polímero condutor-metal

Muitos estudos vêm sendo feitos com a incorporação de nanopartículas metálicas na matriz polimérica, que leva a materiais híbridos formados por polímero condutor-metal. Nesses materiais, a presença de um centro metálico aumenta a condutividade do híbrido e a arquitetura nanométrica promove a melhora das características difusionais. Desta forma, esses novos materiais potencializam as aplicações em dispositivos eletrônicos, sensores e catálise.²⁴

Materiais híbridos formados por polímero condutor-metal podem ser obtidos a partir de diversos métodos, destacando-se duas rotas: (i) o monômero ou o polímero atua como agente redutor para o íon metálico, produzindo um material em pó ou na forma de filmes finos; (ii) a formação de um material híbrido é realizada por polimerização química ao redor das partículas metálicas pré-formadas ou pela

dispersão das nanopartículas em uma matriz de polímero. Em ambas as rotas, a matriz polimérica contribui para o controle de tamanho como também para a passivação da superfície da nanopartícula, impedindo sua aglomeração por estabilização eletroestérica.²⁵

As nanopartículas metálicas exibem excelentes propriedades catalíticas, ópticas e eletrônicas devido ao efeito de confinamento quântico, e quando combinadas a polímeros condutores agregam propriedades específicas de matrizes poliméricas, como maleabilidade e facilidade de processamento.²⁶ Devido à elevada energia superficial associada às interações de van der Waals entre as nanopartículas metálicas, elas tendem a se agregar e os polímeros condutores se mostram então como uma alternativa para evitar essa agregação, estabilizando as nanopartículas.²⁷ Entretanto, a redução de íons metálicos a nanopartículas através da redução química por polímeros condutores produz materiais híbridos não dispersíveis na maioria dos solventes, o que dificulta a processabilidade para a produção de dispositivos.²⁸

Nanopartículas de metais nobres, especialmente as AuNPs, possuem grande importância devido ao potencial de aplicação em diferentes áreas como catálise e biotecnologia, oriunda de suas características como alta reatividade e baixa toxicidade.²⁹ As AuNPs apresentam propriedades ópticas e eletrônicas distintas devido à oscilação coletiva dos elétrons presentes na banda de condução quando submetidas a um campo eletromagnético que acarreta a polarização da nuvem eletrônica dessas partículas e gera um plásmon. Quando a frequência da luz é igual à frequência de oscilação desses elétrons, ocorre a ressonância deste plásmon, que leva a uma absorção acentuada de energia em determinado comprimento de onda, característico do efeito de ressonância plasmônica de superfícies (SPR), no caso de estruturas nanométricas. O perfil de absorção da banda SPR é dependente do tamanho das nanopartículas, da identidade metal e do ambiente químico no qual se encontram.³⁰

Apesar da ampla faixa de aplicações para as AuNPs, existe uma limitação prática quando baixa polidispersividade e/ou estabilidade em meio aquoso são desejadas.³¹ E como discutido anteriormente, apesar da utilização de materiais baseados em polímeros condutores como o PEDOT ser extremamente abrangente, devido à baixa solubilidade em água, seu processamento também se torna restrito. Uma das estratégias mais utilizadas então para aumentar a processabilidade desses

materiais é a formação de blendas e compósitos, a partir da mistura de dois materiais poliméricos em uma dispersão coloidal.

Um colóide é uma dispersão de pequenas partículas (menores que 500 nm) de um material em um dispersante.³² Uma fase coloidal é, em geral, termodinamicamente instável em relação à fase contínua, e dessa forma faz-se necessário o uso de agentes estabilizantes. A estabilização dos colóides é obtida pela adição de agentes dispersantes (normalmente polímeros), que aumentam a barreira de energia para a agregação, proporcionando assim estabilidade cinética. Uma vez que a estabilidade é regida pelo equilíbrio de diversas interações, como van der Waals e atrações e repulsões elétrica e estérica, a melhor abordagem para a obtenção de dispersões estáveis é com o emprego de polímeros que possuem grupos com afinidade química com a superfície das partículas, visando à estabilização eletroestérica. Em geral, o material polimérico utilizado na estabilização estérica de partículas contém cargas iônicas em sua estrutura promovendo também a estabilização por repulsão eletrostática. Quando duas partículas se aproximam, a repulsão eletrostática e a restrição estérica atuam juntas na prevenção da aglomeração e estabilização do sistema coloidal.³³ Dessa forma, o uso de agentes de dispersão adequados pode ocasionar a formação de dispersões estáveis por longos períodos.³⁴

Uma proposta de síntese de nanocompósitos em dispersão coloidal é esquematizada na FIGURA 1. Nesse modelo, cada oligômero adsorvido à cadeia de estabilizante durante um processo de polimerização produz um núcleo de crescimento, que acarreta, pelo mecanismo de reação em cadeia, na formação de novos oligômeros com a polimerização acontecendo nas vizinhanças. Ocasionalmente, outras cadeias de estabilizante atraem partículas em crescimento, que produz uma alternância de partículas impedindo a agregação.³⁵

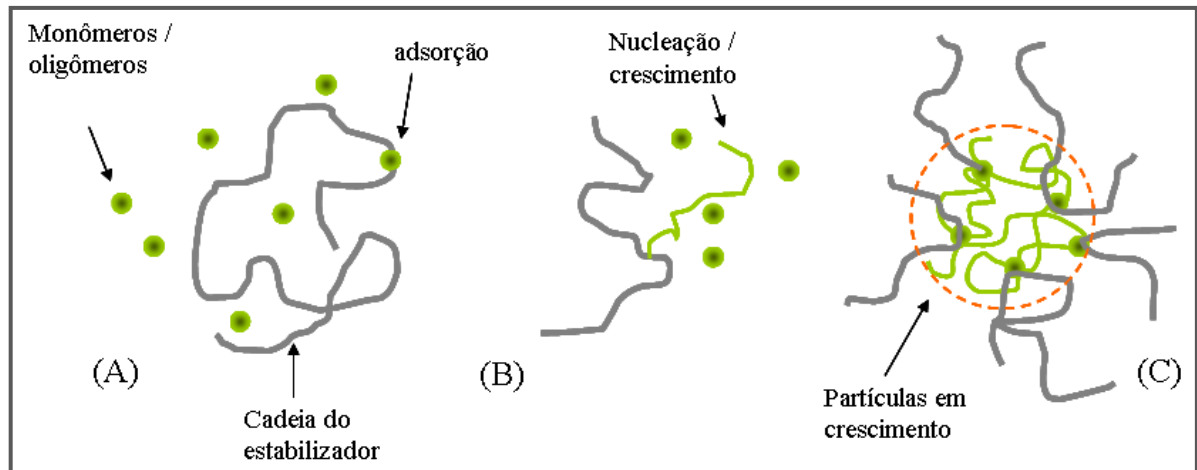


FIGURA 1 - MODELO DE FORMAÇÃO DE PARTÍCULA COLOIDAL

1.2.3 GA como estabilizante de materiais condutores

Já foi reportado que polímeros condutores como poli(pirrol) (PPy) e PEDOT dopados com polissacarídeos como ácido hialurônico e heparina podem ser potencialmente utilizados em engenharia de tecidos vivos e como material para eletrodos neurais.³⁶⁻³⁸ Os polissacarídeos são polímeros produzidos naturalmente a partir de unidades de açúcares simples com inerente bioatividade, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Já foi reportado também que compósitos polímero condutor-polissacarídeo podem ser materiais eletroativos biodegradáveis e biocompatíveis, utilizados para aumentar a regeneração de nervos periféricos e outros tecidos.³⁹

Renliang e colaboradores⁴⁰ observaram que polissacarídeos aniônicos facilitam a eletropolimerização do PEDOT quando comparados a outros dopantes aniônicos comuns como contra-ânions. Nesse trabalho foi mostrado que os filmes eletroativos de PEDOT dopados com polissacarídeos aniônicos apresentaram estabilidade eletroquímica e propriedades de adesão em eletrodo de óxido de índio dopado com estanho (ITO), sendo que o dopante teve influência significativa nas propriedades eletroquímicas e na morfologia dos filmes formados.

Vale ressaltar que o desenvolvimento de aplicações biotecnológicas baseadas em polímeros condutores depende muito do controle das interações entre as substâncias presentes no compósito. Em um trabalho de Alemán e

colaboradores,⁴¹ foi realizado o estudo da interação de polímeros condutores com sequências de DNA, as quais podem ter grandes implicações em inúmeras aplicações médicas, desde diagnóstico até terapia genética. A interação de materiais eletroativos p-dopados com DNA era atribuída tradicionalmente à tendência do DNA de interagir com moléculas positivamente carregadas. No entanto, foi encontrado que alguns polímeros condutores, como PPy, são capazes de interagir formando interações específicas com sequências nucleotídicas bem definidas de DNA plasmídico. Essa seletividade sugere que os híbridos polímero:DNA são estabilizados não somente por interações eletrostáticas mas também por interações específicas dependentes do ambiente químico, disposição espacial e orientação dos grupos químicos. Em particular, espera-se que a importância de interações específicas de hidrogênio nesses complexos seja significativamente maior do que aquelas não específicas como empacotamento, interações de van der Waals e transferência de carga. Os autores observaram que, de fato, todos os polímeros condutores que realizaram interações específicas com DNA contêm grupos funcionais que são excelentes doadores e receptores de ligações de hidrogênio, como N-H no PPy ou os grupos ésteres no PEDOT, que formam interações estáveis e fortes com DNA plasmídico.

Dentre a classe dos polissacarídeos naturais, uma alternativa para estabilizar dispersões coloidais e formar compósitos é a utilização do polímero natural GA, que alia o uso de um material de fonte renovável com a possibilidade de estabilização e obtenção de materiais dispersíveis em água. Esses materiais são extremamente atraentes no desenvolvimento de filmes finos, além de possuírem potencial para aplicações futuras em sistemas biológicos.

A GA é um antigo e importante insumo industrial nas áreas farmacêutica e alimentícia, sendo utilizada como tensoativo, emulsificante e estabilizante graças à presença de regiões hidrofóbicas e hidrofílicas em sua estrutura. Destaca-se ainda sua alta solubilidade em água, podendo ser obtidas dispersões em concentrações acima de 50 % de soluto, com baixa viscosidade quando comparada a outras gomas.⁴² Os países africanos são os maiores produtores e exportadores da GA, que é obtida principalmente das espécies *Senegal* e *Seyal*, sendo que existem aproximadamente outras 1200 espécies do gênero *Acacia* espalhadas pelas áreas tropicais e subtropicais ao redor do mundo, das quais a maioria não é explorada comercialmente. No Brasil, enquanto que a espécie *Acacia Mearnsii* é cultivada para

a obtenção de taninos para o curtimento de couro e a goma exsudada não é utilizada, o gasto com importação de GA por ano é na ordem de 10 bilhões de dólares. Por essa razão, pesquisas envolvendo a utilização da GA na produção de materiais com alto valor agregado se mostram importantes para uma possível comercialização da goma de origem nacional.⁴³

Vários autores sugerem que as gomas são exsudadas das plantas como resposta de um mecanismo de defesa quando sofrem lesões físicas ou ataque microbiano.⁴⁴ A composição química bem como a estrutura da GA varia de acordo com a espécie de origem, idade da árvore, tempo de exsudação, tempo de armazenamento e condições climáticas.⁴⁵

A GA é um material altamente heterogêneo e de estrutura complexa que pode ser encontrada na forma neutra ou levemente ácida ($pK_a = 3,55$), sendo descrita quimicamente como uma combinação de polissacarídeos ramificados que contêm arabinose, galactose, ramnose, ácido glucurônico e uma pequena fração proteica, como representado na FIGURA 2. A presença de diferentes grupos funcionais na estrutura da GA influencia sua atividade interfacial, sendo que a fração polissacarídica tem caráter hidrofílico enquanto que o caráter hidrofóbico advém das proteínas, proporcionando assim um caráter anfifílico e tensoativo à GA.^{46,47} Além disso, a GA apresenta grupos hidroxilas, carboxilas e outras funcionalidades ao longo da cadeia polimérica, que possibilitam diferentes ambientes químicos para possíveis reações.⁴⁸

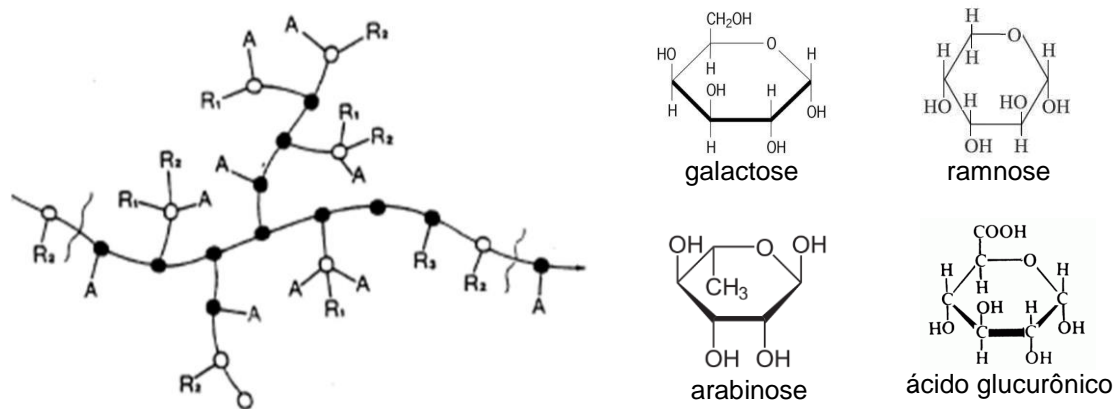


FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DO ESQUELETO POLISSACARÍDEO DA GA E SUAS UNIDADES MONOSSACARÍDEAS (●= B(1,3)-D-GALACTOSE; ○= 6-GALACTOSE; A= ARABINOSE; R1= RAMNOSE-ÁCIDO GLUCURÔNICO; R2= GALACTOSE-3-ARABINOSE; R3= ARABINOSE-3-ARABINOSE)

FONTE: PHILLIPS E WILLIAMS (2000)

Apesar de a GA ser conhecida e estudada há muito tempo, sua grande variedade, complexidade estrutural e diversidade de aplicações abrem espaço para um campo de investigações ainda não explorado totalmente.^{49,50} Dentre essas aplicações, o uso de materiais biocompatíveis na estabilização de nanopartículas vem sendo estudado como uma nova rota de obtenção de sistemas com possíveis aplicações em biotecnologia.⁵¹⁻⁵³ Um estudo realizado por Devi e colaboradores em 2011⁵⁴ relata a utilização do polímero natural GA como agente estabilizante na síntese de nanopartículas de Pd em fase aquosa. Nessa abordagem, além da baixa toxicidade da GA, faz-se uso da excelente capacidade dispersante na preparação de sistemas coloidais.⁸

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção, a caracterização e a elucidação cinética da formação de nanocompósitos eletroativos entre PEDOT e AuNPs, estabilizados em dispersão aquosa por GA.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

As estratégias específicas para alcançar os objetivos gerais são:

- Sintetizar compósitos de PEDOT-AuNPs/GA e PEDOT/GA, variando as condições reacionais;
- Acompanhar a formação dos compósitos por espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e realizar estudos cinéticos;
- Compreender as interações existentes entre as substâncias nos compósitos por espectroscopia Raman;
- Caracterizar os materiais formados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM);
- Obter filmes dos compósitos sobre a superfície de eletrodo de ITO pela técnica de deposição eletroforética (EPD);
- Realizar a caracterização eletroquímica dos eletrodos de ITO modificados por voltametria cíclica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS

Os compósitos contendo PEDOT-AuNPs/GA dispersos em solução aquosa foram quimicamente sintetizados pelo método proposto por Kumar e colaboradores³¹ com a substituição do agente estabilizante NaPSS por GA. As sínteses foram realizadas em 6,00 mL de dispersões aquosas de GA nas concentrações entre 0,01 %_{m/v} e 7,00 %_{m/v} na proporção molar 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) 3:1 AuCl₄⁻, adicionando 3,00 mL de solução aquosa 1,88 x 10⁻³ mol L⁻¹ de EDOT com posterior adição de 19 µL de uma solução aquosa 1,00 x 10⁻¹ mol L⁻¹ de HAuCl₄.

Para fins comparativos, obteve-se PEDOT/GA sem as AuNPs, pela substituição do agente oxidante HAuCl₄ por persulfato de amônio (APS) nas mesmas condições. As sínteses foram realizadas na proporção molar EDOT 1:10 APS em 10,00 mL de dispersões aquosas de GA com a adição de 4,50 mL de solução aquosa 1,88 x 10⁻³ mol L⁻¹ de EDOT e posterior adição de 2,81 mL de uma solução aquosa 3,00 x 10⁻³ mol L⁻¹ de APS.

A solução de HAuCl₄, o EDOT e a GA foram obtidos da Sigma-Aldrich e utilizados como recebidos. Os demais reagentes utilizados possuíam alto grau de pureza, todas as soluções foram preparadas com água altamente purificada (água Millipore Direct-Q) e as sínteses foram realizadas a 25 °C sob agitação magnética constante.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos foram caracterizados por:

(i) Espectroscopia na região do UV-Vis: alíquotas dos compósitos sintetizados foram analisadas em um espectrofotômetro Hewlett-Packard 8453 com arranjo de diodos no modo padrão, em diferentes intervalos de tempo entre 200 nm e 800 nm, até o final das reações.

(ii) Espectroscopia Raman: alíquotas dos compósitos sintetizados foram centrifugadas por 30 min com rotação de 13000 rpm, os sólidos obtidos foram separados do sobrenadante, secos sob vácuo por 24 h e as análises foram realizadas em um espectrofotômetro Renishaw utilizando lasers com radiação em 514 e em 633 nm.

(iii) Microscopia: as análises de TEM foram realizadas em um microscópio eletrônico Jeol JEM 1200EXII com 80 kV de potência, sendo que uma gota de cada dispersão de PEDOT-AuNPs/GA analisada foi depositada sobre uma grade de cobre revestida por carbono e Formvar®, mantida à vácuo por 24 h antes da análise. As imagens foram obtidas em vários pontos da amostra para assegurar a homogeneidade e foram tratadas com o auxílio do software Image J. As análises de SEM foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU com 15 kV de potência, a partir de filmes das dispersões dos compósitos que foram formados por *casting* sobre *stubs* de alumínio e secos lentamente à vácuo por 24 h antes da análise.

(iv) Eletroquímica: a partir dos compósitos sintetizados foram realizadas modificações da superfície de eletrodos de ITO com 1,00 cm² pela técnica EPD com a aplicação de -1,20 V, a partir de uma fonte de tensão MINIPA por 2 h utilizando como CE um chapa de aço à distância de 1,00 cm. O comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados foi investigado por voltametria cíclica em solução aquosa de KCl 0,10 mol L⁻¹, utilizando como CE uma placa de platina de 1,00 cm² e como ER, um eletrodo de Ag/AgCl_{sat}, sendo que estes experimentos foram realizados em um potenciostato Autolab PGSTAT – 30.

3.3 ESTUDOS CINÉTICOS

Os estudos cinéticos da formação do compósito PEDOT-AuNPs/GA foram realizados na proporção molar AuCl_4^- 20:1 EDOT, variando a concentração de GA entre 0,01 %_{m/v} e 7,00 %_{m/v}, sendo os volumes dos reagentes utilizados calculados para um volume total de 3,00 mL, isto é, adicionando-se 150 μL de uma solução aquosa $1,88 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de EDOT com posterior adição de 19 μL de uma solução aquosa $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de HAuCl_4 .

Nos estudos envolvendo a formação de PEDOT/GA sem as AuNPs, foi utilizada a proporção molar APS 100:1 EDOT, variando a concentração de GA entre 0,01 %_{m/v} e 7,00 %_{m/v}, pela adição de 1,35 mL de uma solução aquosa $1,88 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de EDOT com posterior adição de 0,84 mL de uma solução aquosa $3,00 \text{ mol L}^{-1}$ de APS.

As reações foram realizadas a 25 °C e acompanhadas por UV-Vis, sendo obtidos perfis de absorvância em função do tempo em diferentes comprimentos de onda (540 nm e 720 nm para PEDOT-AuNPs/GA e 700 nm para PEDOT/GA). Os ajustes cinéticos das curvas foram realizados com auxílio do software Origin Pro 8, com valores de R^2 maiores que 0,99.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS E CARACTERIZAÇÃO POR UV-VIS

4.1.1 Síntese de PEDOT-AuNPs/GA

Propõe-se que a formação do nanocompósito PEDOT-AuNPs/GA ocorra tal como esquematizado na FIGURA 3. Neste modelo, os íons AuCl_4^- são reduzidos para formar AuNPs com a oxidação das moléculas de EDOT a $\text{EDOT}^{\cdot+}$. Esses íons radicais agem como iniciador e propagam a reação de polimerização, permitindo a incorporação das AuNPs na matriz de PEDOT.³¹ O papel da GA é estabilizar as partículas em formação e possibilitar que o produto formado fique disperso em meio aquoso.

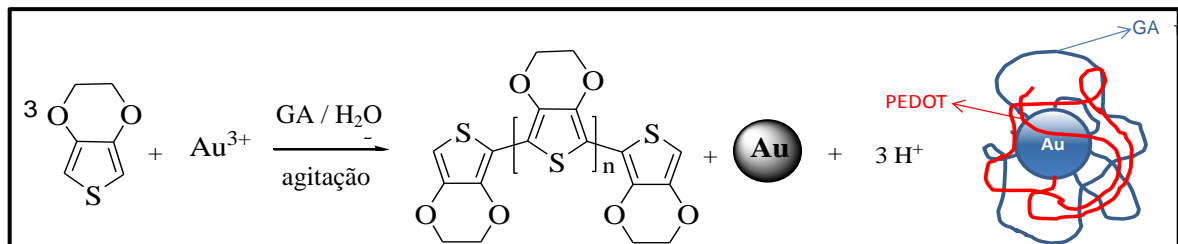


FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SÍNTESE DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA

Durante o desenvolvimento da reação, foi possível observar visualmente a formação dos produtos pela mudança de coloração da dispersão. Inicialmente ela é amarelada devido ao sal de ouro, passa a ser azulada com o início da formação do PEDOT e posteriormente se torna violeta com a formação das AuNPs.

Nos experimentos para estudar a influência da GA como estabilizante do compósito PEDOT-AuNPs/GA, as dispersões sintetizadas apresentaram gradiente de cores variando entre azul e violeta, como ilustrado na FIGURA 4. Nessa imagem é possível perceber claramente que a variação da concentração de GA resulta na formação de partículas com diferentes tamanhos, uma vez que as colorações são decorrentes da variação de tamanhos das AuNPs somado à coloração azul do PEDOT. Também foi observado que com concentrações de GA abaixo de 0,05 %_{m/v} ocorreu a formação de precipitado (ANEXO 1).

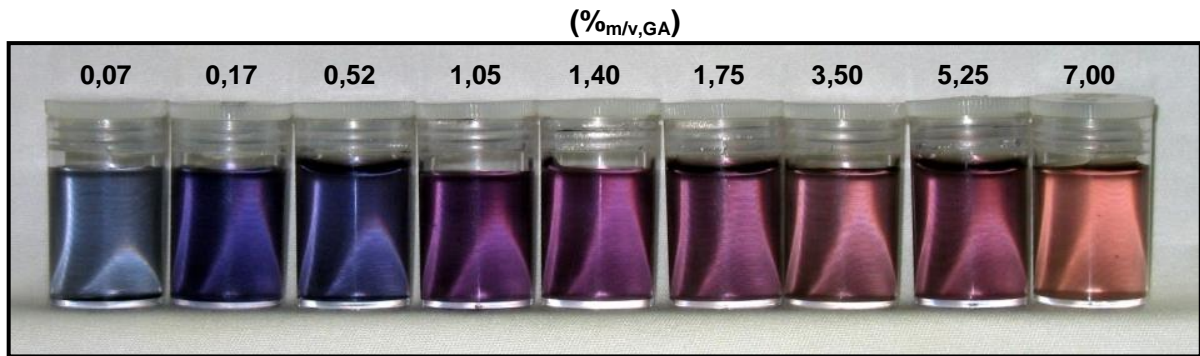


FIGURA 4 - ASPECTO VISUAL DAS DISPERSÕES AQUOSAS DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA VARIANDO A CONCENTRAÇÃO DA GA DE 0,07 %_{M/V} – 7,00 %_{M/V}

As reações de formação dos compósitos foram acompanhadas por espectroscopia na região do UV-Vis e estão apresentadas na FIGURA 5. Observa-se a formação do compósito PEDOT-AuNPs/GA pelo aumento da absorbância nos primeiros intervalos da reação na região acima de 600 nm, referente às transições π - π^* devido à formação das cadeias de PEDOT na sua forma oxidada.³¹ Posteriormente, também é possível observar o aparecimento de uma banda com máximo de absorbância no comprimento de onda próximo a 540 nm referente ao efeito SPR dos elétrons confinados na superfície das AuNPs.

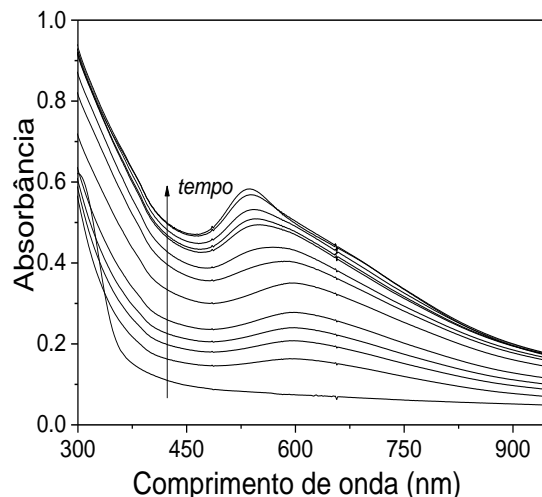


FIGURA 5 - ESPECTROS NA REGIÃO DO UV-Vis PARA FORMAÇÃO DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA COM 3,50 %_{M/V,GA}

Na ausência de GA, a síntese de PEDOT-AuNPs levou a um composto que precipitou e não foram observadas as bandas SPR e polarônica no sobrenadante. Foi então testado redispersar o precipitado obtido em meio aquoso contendo GA,

mas a redispersão não ocorreu. Isso mostra que a presença do estabilizante durante o curso da reação é necessária para a formação do compósito PEDOT-AuNPs/GA, segundo o modelo proposto na FIGURA 1, que explica a formação de partículas coloidais pelo contato íntimo entre os reagentes durante a síntese.

Durante os experimentos também foi verificado que as AuNPs não são formadas apenas utilizando GA para a redução de AuCl_4^- . Wu e colaboradores⁵⁵ apresentam em seu trabalho AuNPs estabilizadas por GA sem a utilização de outro agente redutor, porém em condições experimentais diferentes das utilizadas nesse trabalho, com temperaturas e concentrações mais elevadas. Nos espectros da FIGURA 6A pode ser observada a diminuição da banda com máximo em 315 nm referente ao consumo do AuCl_4^- para a formação do compósito PEDOT-AuNPs/GA. A FIGURA 6B mostra os espectros obtidos no experimento para averiguar se a GA reduz o AuCl_4^- .⁵⁶ Observa-se que não há consumo do AuCl_4^- com adições de GA, nesse caso a diminuição da absorbância ocorre apenas devido a diluição da solução de AuCl_4^- pelas adições sucessivas da dispersão de GA.⁵⁶

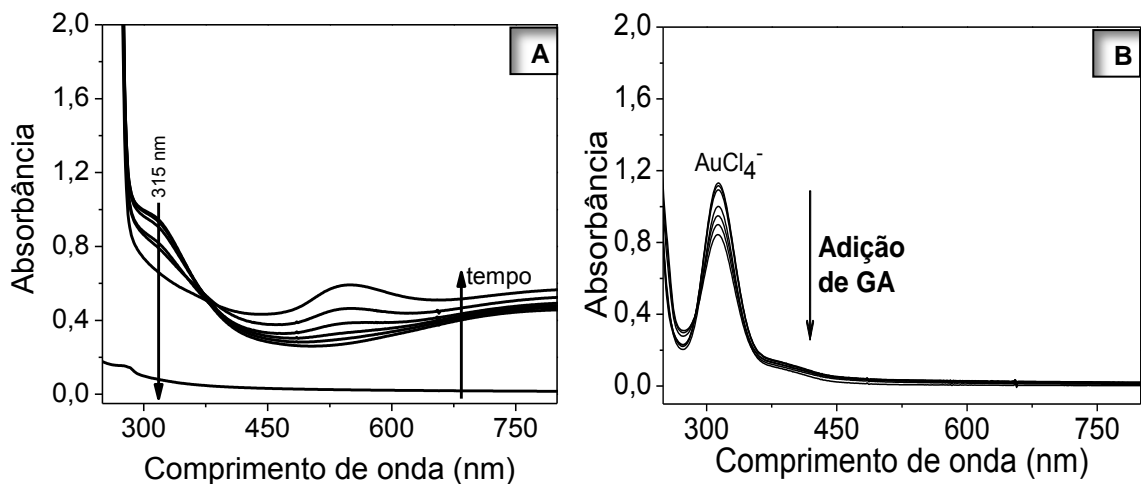


FIGURA 6 – ESPECTROS NA REGIÃO DO UV-Vis COM: A) SÍNTESE DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA E B) ADIÇÕES DE GA A SOLUÇÃO DE AuCl_4^-
 FONTE (FIGURA 6B): BARROS (2014)

Vale ressaltar também que ocorre um deslocamento do máximo de absorção da banda de ressonância plasmônica para menores comprimentos de onda com o decorrer da síntese, como observado na FIGURA 5. Esse comportamento pode ser decorrente da contribuição dos polímeros na estabilização das AuNPs formadas. A interação entre as AuNPs em formação e PEDOT/GA altera a distribuição da densidade eletrônica na superfície dessas partículas durante a síntese.⁵⁷ De tal

forma que a maior densidade eletrônica na superfície das AuNPs resulta no deslocamento da banda SPR para comprimentos de onda menores no decorrer da reação.⁵⁸

Por espectroscopia na região do UV-Vis também foi observada uma mudança no perfil de absorção do PEDOT, quando os compósitos foram submetidos à centrifugação e o sobrenadante analisado. Os espectros na FIGURA 7 mostram os perfis de absorbância ao término da reação para os compósitos PEDOT-AuNPs/GA sintetizados sem excesso de AuCl_4^- , na relação estequiométrica EDOT 3:1 AuCl_4^- (FIGURA 7A) e com excesso de AuCl_4^- , na proporção AuCl_4^- 20:1 EDOT (FIGURA 7B), bem como do sobrenadante das dispersões dos respectivos compósitos após serem centrifugados.

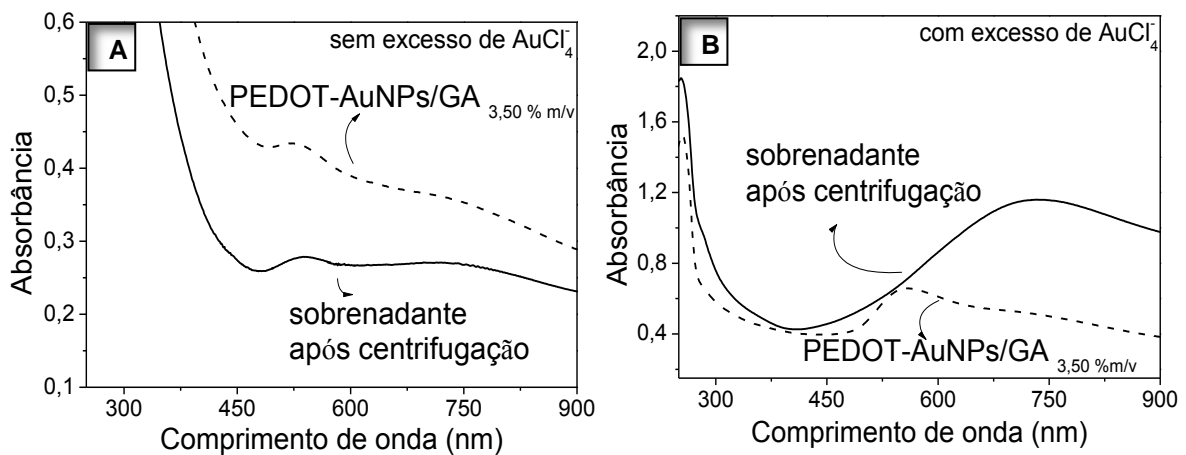


FIGURA 7 - ESPECTROS UV-Vis DA SÍNTESE DOS COMPÓSITOS PEDOT-AuNPs/GA COM 3,50 %_{MV,GA} E DO SOBRENADANTE OBTIDO APÓS CENTRIFUGAÇÃO: A) COM RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE EDOT E AuCl_4^- E B) COM EXCESSO DE AuCl_4^-

Com esses espectros é possível observar a banda SPR das AuNPs bem intensa em ambos os compósitos PEDOT-AuNPs/GA, porém a banda referente às transições polarônicas das cadeias de PEDOT possuem intensidade baixa. Após a centrifugação, é possível observar que no compósito sem excesso de AuCl_4^- (FIGURA 7A), o perfil do espectro continua o mesmo porém com menores intensidades, além da diminuição da banda característica das AuNPs, que permaneceram no precipitado e foram separadas.

Já no caso do experimento realizado com excesso de AuCl_4^- (FIGURA 7B), observa-se que além da diminuição da banda SPR, há o aumento acentuado na banda com máximo acima de 700 nm, referente às transições polarônicas do PEDOT. Esse comportamento sugere que quando há a presença de AuCl_4^- na

dispersão de PEDOT/GA sem as AuNPs ocorre uma mudança conformacional que acarreta no aumento das conjugações nas cadeias de PEDOT e portanto na intensificação das transições polarônicas.

As diferenças observadas na presença e na ausência das AuNPs pode ser decorrente do fato que provavelmente as cadeias de PEDOT se enovelam ao redor das AuNPs, devido às interações entre os átomos de ouro das nanopartículas e de enxofre dos anéis tiofênicos, que resulta em uma menor conjugação dos elétrons do PEDOT. Já o fato da intensificação da banda polarônica só ocorrer na dispersão com excesso de AuCl_4^- pode ser decorrente do processo de dopagem secundária causada pela GA em um ambiente aniônico, que faz com que as cadeias de PEDOT dopadas primariamente fiquem mais livres e, também sejam estabilizadas por interações eletrostáticas.

Esse resultado é similar às observações de Wu e colaboradores⁵⁹ que encontraram o efeito de dopagem secundária em polialquiltiofenos dopados com AuCl_4^- , porém propuseram um mecanismo diferente, em que um bom dopante secundário seria uma molécula aromática rica em elétrons π ou um bom solvente com cadeias alquila laterais (como no caso da GA). O mecanismo foi proposto como: as moléculas do solvente alteram a conformação das cadeias do polímero da forma enovelada para a forma estendida por empacotamento face-a-face entre cadeias induzido por interações π - π assim como pelo rearranjo das cadeias alquila laterais, como observado no esquema da FIGURA 8. Por esse motivo, após o tratamento com um dopante secundário, a intensidade da banda bipolarônica aumentou. Isso levou a crer que o filme polimérico foi adicionalmente dopado mesmo que os estados de oxidação das cadeias do polímero não tenham sido alterados.

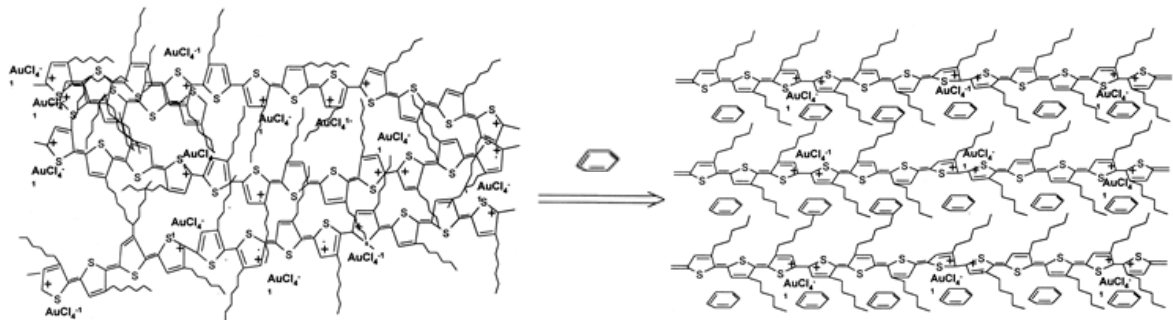


FIGURA 8 - ESQUEMA DO PROCESSO DE DOPAGEM SECUNDÁRIA DAS CADEIAS DE PEDOT NA PRESENÇA DE BENZENO E AuCl_4^-
 FONTE: WU (2000)

Em um trabalho de Oyang e colaboradores²³ foi reportado que a condutividade dos filmes de PEDOT:PSS também pode ser significativamente aumentada através de um tratamento com solventes orgânicos contendo múltiplos grupos hidroxila como etilenoglicol ou glicerol (que também se assemelham à GA). Foi suposto que dióis germinais, os quais possuem dois grupos hidroxila em um átomo de carbono, também podem aumentar a condutividade do PEDOT:PSS. Eles propuseram que a estrutura benzóide pode ser a favorita para uma conformação enovelada, enquanto que a estrutura quinoidal pode ser a favorita para uma estrutura linear ou enovelada estendida. Por isso, algumas cadeias de PEDOT:PSS mudam de uma conformação enovelada para uma estrutura mais estendida depois de um tratamento com esses solventes. Esses resultados levam a acreditar que a GA na presença dos ânions AuCl_4^- de fato provoca a dopagem secundária das cadeias de PEDOT (quando na ausência de AuNPs) devido à existência de ambiente rico em carga elétrica negativa e por possuir múltiplos grupos hidroxilas nas cadeias polissacarídeas.

4.1.2 Síntese de PEDOT/GA

Para avaliar a ação estabilizante da GA na formação do PEDOT sem as AuNPs, foram realizadas as sínteses do compósito PEDOT/GA com diferentes concentrações do estabilizante, utilizando APS com agente oxidante. Os espectros UV-Vis obtidos durante sua formação estão apresentados na FIGURA 9, em que se observa a formação de PEDOT pelo aumento na absorbância da banda centrada em 700 nm, característico das transições polarônicas dos elétrons conjugados.

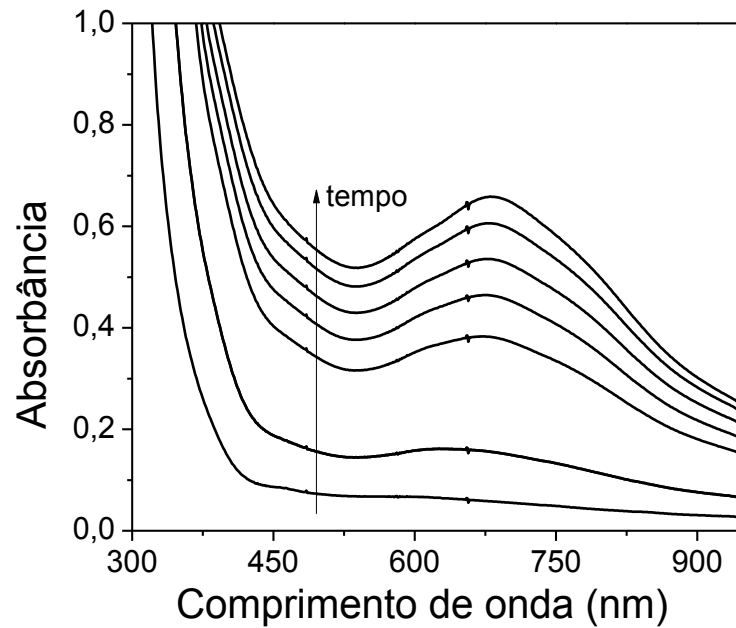


FIGURA 9 - ESPECTROS NA REGIÃO DO UV-Vis PARA FORMAÇÃO DO COMPÓSITO PEDOT/GA COM 3,50 %_{MV,GA}

Nesses experimentos também foi observado que a síntese do PEDOT na ausência de GA resultou na formação de um precipitado não passível de redispersão quando na presença de GA. Deste modo, é possível afirmar que a GA mostrou ser bom estabilizante para compósitos de PEDOT, com ou sem AuNPs, já que em ambos os casos foram obtidas dispersões aquosas bastante estáveis.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A inserção das AuNPs nas cadeias de PEDOT visa o aumento da condutividade do compósito devido à presença de superfície metálica, bem como das características difusionais obtidas pela arquitetura nanométrica. Propõe-se que devido à forte ligação entre os átomos de enxofre dos anéis tiofênicos e os átomos de ouro das nanopartículas, ocorre o deslocamento da densidade eletrônica das cadeias de PEDOT da forma benzenóide para a forma quinóide, que é a mais condutora, como representado na FIGURA 10.^{60,61}

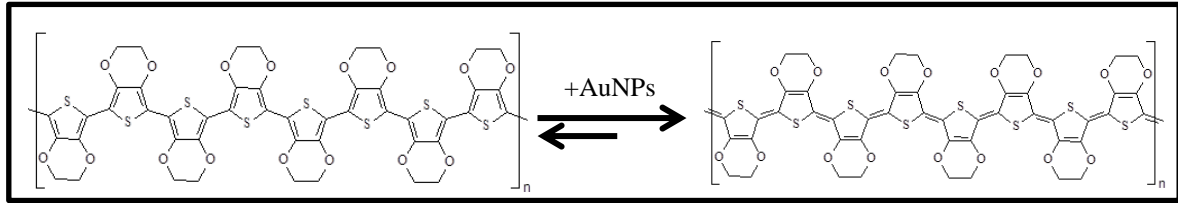


FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DA ESTRUTURA QUINOIDAL ASSUMIDA PELA CADEIA DE PEDOT QUANDO SOFRE INTERAÇÃO COM AuNPs

Para tentar elucidar a estrutura das cadeias de PEDOT nos compósitos estudados, foram efetuadas análises de espectroscopia Raman dos diferentes compósitos com diferentes radiações. Como reportado por Stavystska-Barba,⁶² a alteração da radiação utilizada na obtenção de espectros Raman é bastante interessante para a intensificação de estados de dopagem do PEDOT devido ao efeito de ressonância, ou seja, efeito causado quando a energia na qual a amostra é submetida coincide com alguma transição eletrônica, intensificando desta forma o sinal do espectro Raman.

Na FIGURA 11 são mostrados espectros UV-Vis *in situ* obtidos de um filme de PEDOT:PSS eletrossintetizado na superfície de eletrodo de ITO. Cada espectro foi obtido após a aplicação de um potencial e estão evidenciados os espectros na forma oxidada (obtida a +0,8 V) e reduzida (obtida a -0,6 V vs Ag/AgCl).

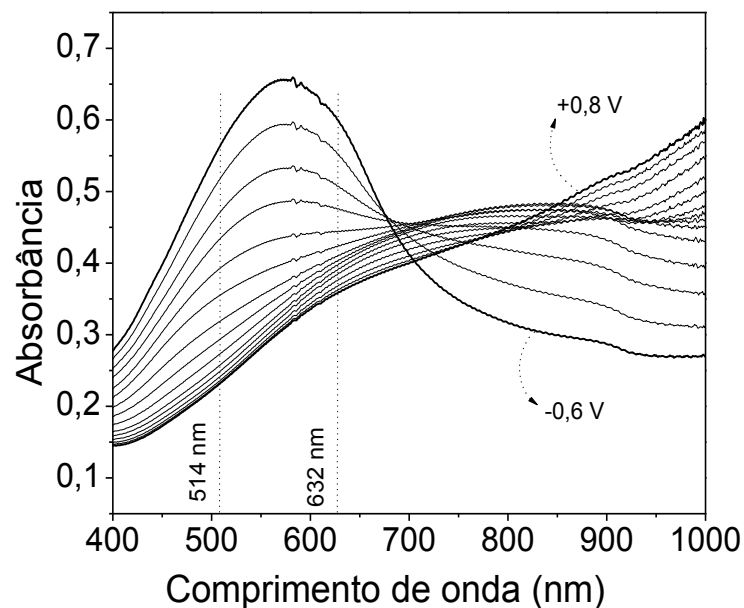


FIGURA 11 - ESPECTROS UV-Vis IN SITU OBTIDOS PARA FILMES ELETROSSINTETIZADOS DE PEDOT:PSS EM DIFERENTES POTENCIAIS

Por ser um material eletrocromico, o PEDOT assume diferentes colorações dependendo do seu estado de oxidação, obtendo coloração azul intensa quando reduzido e praticamente incolor quando oxidado.^{13,21} Estas características são observadas na FIGURA 11, com uma intensa banda de absorção centrada em cerca de 580 nm no potencial de -0,6 V que gradativamente perde a intensidade com o aumento do potencial aplicado. Embora as radiações de 514 e 633 nm empregadas para a obtenção dos espectros Raman aparentemente não tenham valores de absorções muito diferentes no espectro obtido a -0,6 V, é bastante aceito em literatura a utilização da radiação verde para a intensificação de modos da forma reduzida do PEDOT.^{62,63} No potencial de +0,8 V pode ser visto maior absorção na região de 633 nm, o que confere uma melhor visualização da forma oxidada do PEDOT, sendo que na literatura é bastante empregada a radiação no infravermelho próximo (1064 nm) para a identificação das formas de vibração do PEDOT oxidado,⁶⁴ que de fato, pela análise do espectro UV-Vis é a região onde há a maior diferença de absorção entre as formas oxidada e reduzida.

Inicialmente, para averiguar a influência das AuNPs na síntese do compósito, foram obtidos espectros Raman de duas sínteses diferentes em dispersão aquosa, ambas nas mesmas proporções de GA, porém utilizando diferentes agentes oxidantes, o APS e o AuCl_4^- , como observado na FIGURA 12.

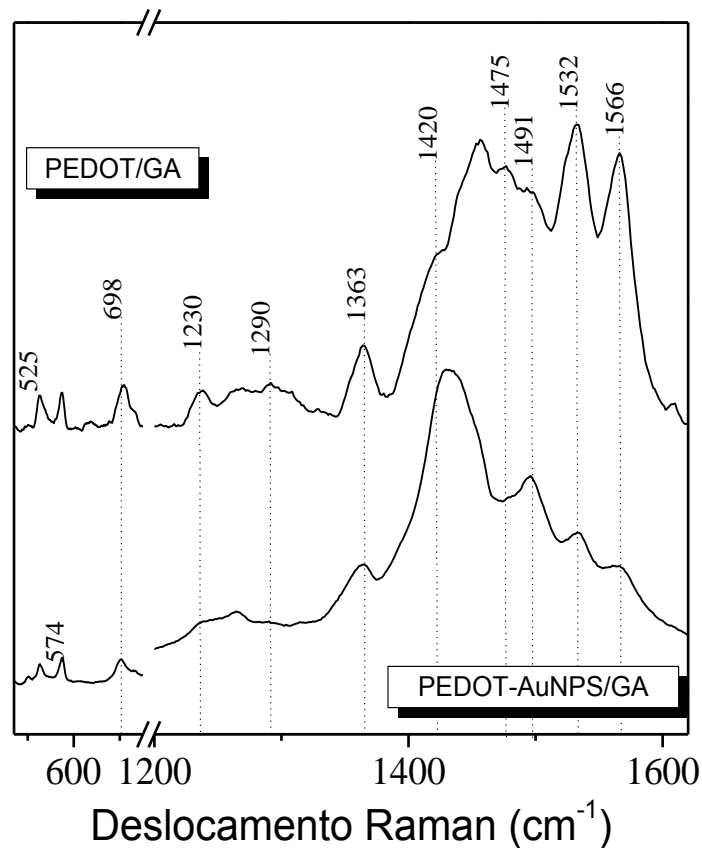


FIGURA 12 - ESPECTROS RAMAN OBTIDOS NO LASER VERMELHO (633 nm) PARA OS COMPOSTOS PEDOT/GA E PEDOT-AuNPs/GA

Nos espectros da FIGURA 12, as bandas em baixas frequências, em 525 e 574 cm^{-1} , são atribuídas às deformações do anel oxietileno e em 698 cm^{-1} à deformação simétrica C-S-C sendo encontradas nos dois espectros sem maiores modificações. A banda em 1363 cm^{-1} se refere ao estiramento da ligação $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$, também encontrada nas duas amostras. As maiores diferenças entre os espectros são visualizadas nas frequências entre 1400 e 1600 cm^{-1} . Na FIGURA 13 está representada a estrutura do PEDOT com a atribuição dos nomes das ligações.

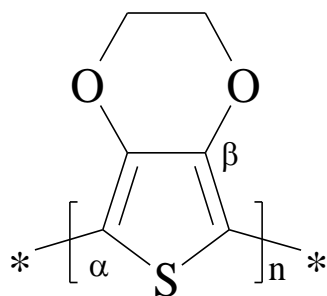


FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO PEDOT E ATRIBUIÇÃO DAS LIGAÇÕES

O compósito PEDOT/GA possui um espectro Raman ligeiramente diferente do compósito PEDOT-AuNPs/GA, especialmente nas bandas em 1532 e 1566 cm^{-1} que possuem alta intensidade, diferente do que normalmente é descrito. Essas bandas são atribuídas respectivamente ao estiramento assimétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ e à presença de pequenos oligômeros,⁶⁵ esta última em especial possui uma intensidade muito baixa em filmes eletrossintetizados, e em alguns casos, é praticamente inexistente. Essa banda é pouco detalhada na literatura, sendo mais comum em síntese química, onde a presença de oligômeros é normalmente encontrada.

A região de bandas entre 1420 e 1490 cm^{-1} é referente aos estiramentos simétricos $C_{\alpha}=C_{\beta}$, e estão diretamente relacionadas ao estado de oxidação (ou nível de dopagem) do PEDOT, além de estar relacionada com a estabilização provocada pelo PSS, devido às interações eletrostáticas, como representado na FIGURA 14. Em especial, a banda em 1420 cm^{-1} é comumente atribuída ao PEDOT com o menor grau de dopagem, ou seja, a estrutura menos oxidada. Desta forma, pode-se averiguar que o composto PEDOT/GA está com baixo grau de dopagem (ou com menor quantidade de segmentos oxidados), essa característica também pode ser verificada pela banda em 1230 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento $C_{\alpha}-C_{\alpha}$ entre anéis, o que evidencia a baixa ressonância apresentada pelo polímero. Este fato pode estar relacionado com uma possível característica redutora da GA, que embora não sendo verificada a redução do AuCl_4^- para Au^0 como mencionado anteriormente, esta poderia de forma discreta reduzir parcialmente o PEDOT.

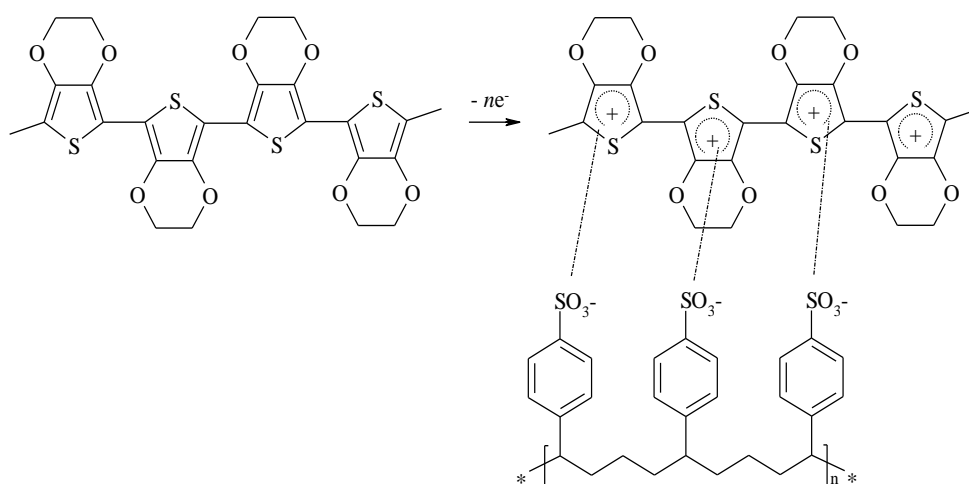


FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO DAS INTERAÇÕES NO HÍBRIDO PEDOT:PSS

No composto PEDOT-AuNPs/GA, as principais bandas não sofrem deslocamentos drásticos, exceto o deslocamento da banda em 1420 cm^{-1} que agora é encontrada em 1435 cm^{-1} . Este deslocamento é reportado em literatura como sendo o aumento do grau de dopagem do PEDOT,⁶⁶ que neste caso decorre de sua oxidação com a consequente formação das AuNPs. Junto com este deslocamento há a diminuição de intensidade das bandas em 1230 cm^{-1} , 1532 cm^{-1} e 1566 cm^{-1} , que são coerentes com o aumento do grau de dopagem do polímero, aumentando o efeito de delocalização de cargas, com a formação de estruturas polarônicas e a diminuição dos oligômeros. Também pode ser verificado o efeito das AuNPs na diminuição de intensidade da banda em 698 nm , referente ao modo de estiramento simétrico C-S-C. É bastante descrito em literatura a forte interação entre o ouro e o enxofre,²⁹ e certamente nesta região ocorre o acoplamento das AuNPs, afetando assim a intensidade deste modo de vibração.

Desta forma, baseado nos espectro UV-Vis e na grande quantidade de trabalhos descritos em literatura, foram obtidos espectros Raman na radiação verde para a descrição mais detalhada de alguns modos da forma reduzida do PEDOT uma vez que, como discutido na FIGURA 12, a presença de GA favorece a forma do PEDOT em seu estado reduzido. Na FIGURA 15, são mostrados os espectros Raman obtidos de amostras de PEDOT puro, sem nenhum agente estabilizante, e do compósito PEDOT-AuNPs/GA.

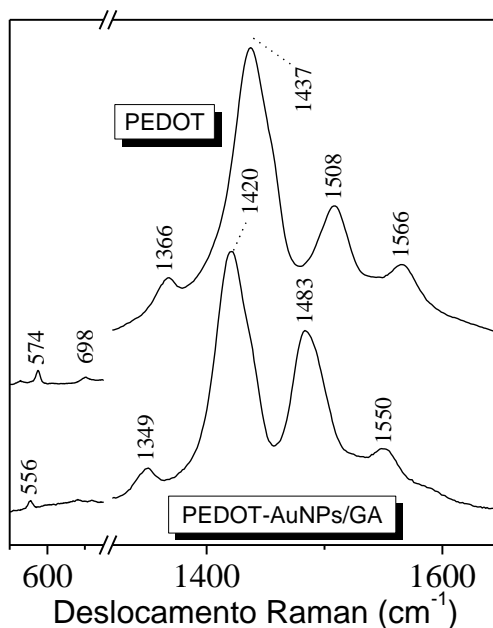


FIGURA 15 - ESPECTROS RAMAN OBTIDOS PARA OS COMPOSTOS PEDOT E PEDOT-AuNPs/GA UTILIZANDO RADIAÇÃO VERDE

Para o PEDOT sem estabilizantes, o espectro Raman é bastante similar com o descrito em literatura com as posições das bandas concordantes com o espectro obtido na radiação vermelha. Podem ser descritas a banda em 574 cm^{-1} que é atribuída à deformação do anel oxietileno, em 689 cm^{-1} à deformação assimétrica C-S-C e em 1366 cm^{-1} ao estiramento da ligação $C_{\beta}-C_{\beta}$. A posição destas bandas é indicativa da presença da forma oxidada (ou dopada) do PEDOT, com destaque na intensa banda em 1437 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento simétrico da ligação $C_{\alpha}=C_{\beta}(-O)$, além da banda em 1508 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico da ligação $C_{\alpha}=C_{\alpha}$. Assim como nos espectros obtidos na radiação vermelha a banda em 1566 cm^{-1} é encontrada, indicando a presença de pequenos oligômeros, provenientes da síntese química.

No composto PEDOT-AuNPs/GA, as bandas se encontram deslocadas para menores frequências. Como comentado, esse deslocamento está diretamente relacionado com o grau de oxidação, ou seja, o nível de dopagem do polímero. Em um estudo conduzido por Chiu e colaboradores,⁶⁷ foram realizados a deposição de PEDOT:PSS na superfície de um eletrodo e o estudos *in situ* de como o espectro do PEDOT se comportava mediante a aplicação de diferentes potenciais. Os autores também realizaram o estudo detalhado de como o estado de dopagem do PEDOT é alterado com a adição de compostos oxidantes e redutores (neste caso foi

empregado o iodo e a hidrazina). Independente de como o nível de dopagem foi obtido (química ou eletroquimicamente), foi encontrado que há o deslocamento para maiores frequências quanto maior for o nível de dopagem do polímero. Fato também observado em outros trabalhos, em especial no estudo das bandas referentes ao estiramento $C_{\alpha}=C_{\beta}$, cujos picos se encontram em 1413 cm^{-1} para o menor estado de dopagem e em 1444 cm^{-1} para o maior nível de dopagem.^{63,67}

Também é importante salientar que não são observadas novas bandas ou diferenças drásticas no espectro de PEDOT-AuNPs/GA se comparado ao espectro do PEDOT/GA ou PEDOT:PSS, indicando que a GA atua somente como estabilizante do PEDOT em dispersão aquosa, não interferindo no processo de formação do polímero, ou quebrando sua conjugação. Também é visto que os oligômeros são estabilizados pela GA, deslocando as bandas para menores frequências. Assim como discutido na FIGURA 11, a presença do ouro diminui de forma significativa a intensidade da banda referente ao grupo C-S-C, que corrobora a observação dos espectros UV-Vis de que existe forte interação entre o PEDOT e as AuNPs.

Desta forma, as conclusões obtidas pela FIGURA 15, de que a presença de GA no compósito leva à presença da forma menos oxidada do PEDOT, pode ser corroborada devido ao fato que ao comparar os grupos sulfonatos do PSS⁻, estes estão em maior quantidade no compósito além de possuírem uma maior intensidade de carga elétrica negativa, se comparados com os grupos negativamente carregados da GA, que na síntese estão em sua maioria protonados, já que o pH é próximo a 5. Assim, na ausência de grupos negativamente carregados (como encontrado no PSS⁻), para alcançar uma maior estabilidade do compósito, o PEDOT adquire uma estrutura menos oxidada, estabilizada pela GA, resultado que concorda com a discussão sobre dopagem secundária na presença de GA e AuCl₄⁻.

Para investigar o efeito do estabilizante no compósito PEDOT-AuNPs/GA, foram obtidos espectros Raman de diferentes amostras alterando a proporção de GA (de 0,35 a 2,10 %_{m/v}) na síntese, e mantendo constantes as quantidades adicionadas de EDOT e AuCl₄⁻. Os resultados são mostrados na FIGURA 16.

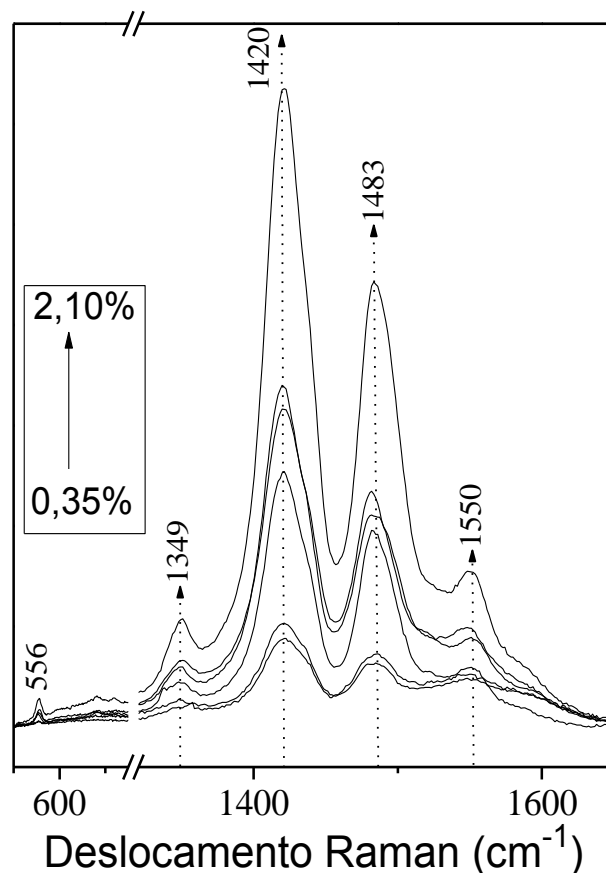


FIGURA 16 - ESPECTROS RAMAN OBTIDOS COM LASER VERDE DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA COM CONCENTRAÇÕES DIFERENTES DE GA NA SÍNTESE. ACUMULAÇÃO DE DOIS ESPECTROS

Inicialmente, pela alteração da proporção de GA, a posição dos picos dos espectros da FIGURA 16 não é afetada. Isso indica que uma maior quantidade de GA na síntese não afeta o estado de oxidação do PEDOT, sendo que praticamente o mesmo nível de dopagem é alcançado em menores quantidades empregadas. Um aspecto bastante interessante é o aumento da intensidade dos sinais em todo o espectro com o aumento da concentração de GA.

Em um trabalho recente, Stavystska-Barba e Kelley⁶² estudaram como a incorporação de nanopartículas metálicas influencia no espectro Raman de PEDOT. Foram estudadas nanopartículas de prata e ouro, sendo que ambas apresentam o efeito SPR, colaborando desta forma para o efeito de intensificação do sinal Raman pelas interações do PEDOT com os campos elétricos gerados na superfície das nanopartículas (também conhecido como SERS). Os autores encontraram que o efeito de intensificação é maximizado quando as nanopartículas se encontram no

bulk do polímero, e os efeitos mais pronunciados são encontrados para as nanopartículas de prata.

É importante salientar que nos experimentos realizados, a presença das nanopartículas metálicas não alterou a posição das bandas do PEDOT. Também foi observado que como a proporção empregada de EDOT:Au nos compósitos sintetizados é a mesma, e como o aumento na concentração de GA causa a formação de AuNPs com tamanhos maiores, como será discutido nos estudos cinéticos, em princípio, o efeito do aumento de intensidade não poderia ser atribuído a um possível efeito SERS devido às AuNPs.⁶⁸

Uma explicação possível para o aumento da intensidade do sinal Raman nos compósitos PEDOT-AuNPs/GA com o aumento da concentração de GA é em relação à conformação do polímero em dispersão. Embora a quantidade de GA não esteja diretamente relacionada com o grau de dopagem do PEDOT, esta pode influenciar mudanças conformacionais das cadeias de PEDOT, como já discutido em relação à dopagem secundária. A FIGURA 17 mostra que na presença de AuCl_4^- , o qual proporciona um ambiente aniônico favorável à estabilização eletrostática das cadeias de PEDOT, o aumento na concentração de GA, causa um aumento na intensidade da banda polarônica. Este efeito pode estar relacionado com o aumento da intensidade dos espectros Raman.

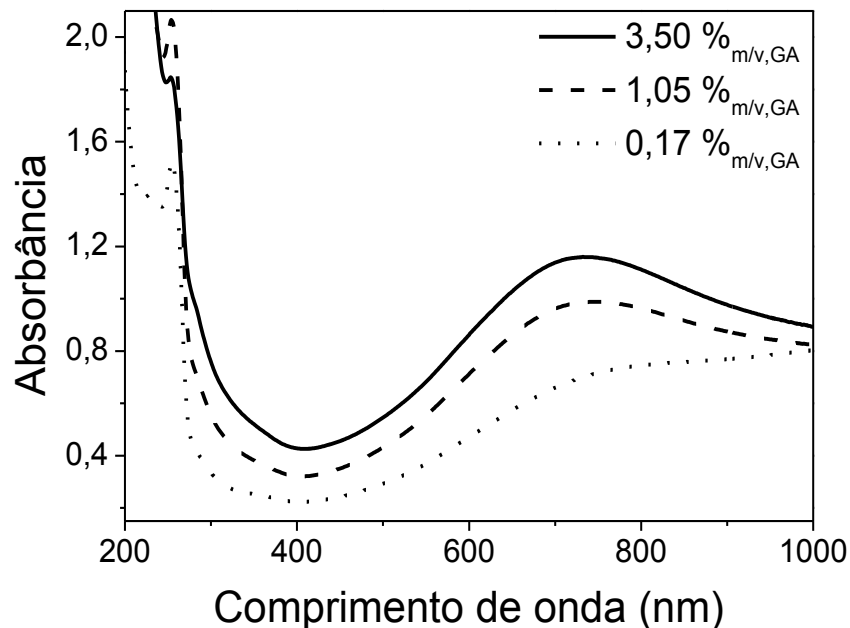


FIGURA 17 – ESPECTROS NA REGIÃO DO UV-Vis DO SOBRENADANTE OBTIDO APÓS CENTRIFUGAÇÃO DOS COMPÓSITOS PEDOT-AuNPs/GA COM EXCESSO DE AuCl_4^-

Como não são encontradas evidências espectroscópicas relacionadas ao nível de torção da cadeia (como é encontrado em literatura para poli(anilina) (PANI), por exemplo), uma análise mais detalhada pode ser realizada na região de baixa frequência, especialmente no estiramento da ligação $C_{\alpha}-C_{\alpha}$ (entre monômeros), normalmente encontrada em aproximadamente 1270 cm^{-1} para o PEDOT:PSS. Na FIGURA 18 são mostrados maiores detalhes da região em questão. Nesses espectros também é observado o surgimento de uma banda com máximo em 1136 cm^{-1} , que pode ser decorrente do aparecimento de uma conformação que favoreça algum modo vibracional com o aumento da concentração de GA, corroborando a hipótese de a GA atuar como dopante secundário do composto.

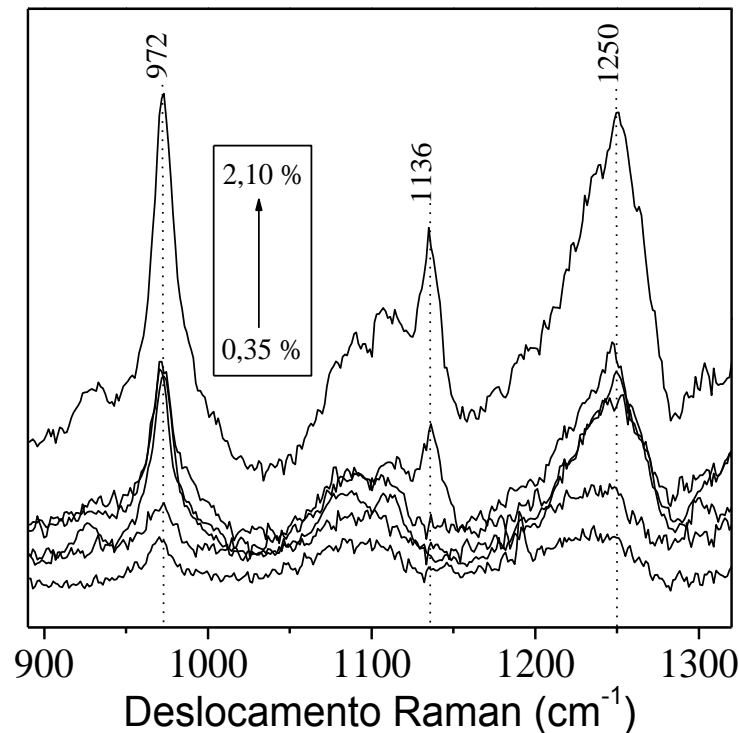


FIGURA 18 - ESPECTROS RAMAN DO COMPOSTO PEDOT-AuNPs/GA COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE GA NA SÍNTESE. LASER VERDE. ACUMULAÇÃO DE DOIS ESPECTROS

Em um trabalho de Ahonen e colaboradores,⁶⁶ foi observado que filmes finos de PEDOT n-dopados possuem condutividade máxima de cerca de 1 % das formas p-dopadas. No entanto, baseados em medidas espectroeletróquímicas e de condutância *in situ*, observou-se que a condução eletrônica em regime *p* pode ser dividida em dois domínios, nos quais tanto os pólarons quanto os bipólarons

positivos e os carreadores livres são os principais transportadores de carga. Em regime de condução n , os dados voltamétricos, espectrais e de condutância sugeriram somente a geração de transportadores polarônicos negativos. Esses resultados sugeriram que a condutividade devido a pólarons positivos ou negativos é da mesma ordem de magnitude e que o máximo de condutividade p pode ser atribuído à geração de outros transportadores de carga nos filmes de PEDOT oxidados que são altamente estáveis. No entanto, a forma reduzida não é estável mesmo em ambientes livre de oxigênio, o que dificultaria severamente o uso de PEDOT n -dopado em aplicações práticas.

A partir deste resultado a síntese de PEDOT na presença de GA se mostra importante já que é possível produzir um material bastante estável na forma não totalmente oxidada. Como observado por espectroscopia na região do UV-Vis e Raman, também é possível obter materiais com diferentes graus de dopagem secundária pela mudança do ambiente químico, bem como pela variação da concentração de GA utilizada.

4.3 ESTUDOS CINÉTICOS DA FORMAÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.3.1 Estudos cinéticos da síntese de PEDOT/GA

Foram realizados estudos cinéticos para avaliar a influência da variação da concentração de GA na formação dos compósitos PEDOT/GA pelo acompanhamento da variação da absorbância em função do tempo em 700 nm, referente à banda característica do PEDOT. Apesar de muitos trabalhos descreverem o mecanismo de formação de polímeros condutores,⁶⁹⁻⁷¹ estudos cinéticos da síntese química do PEDOT em dispersão aquosa não foram encontrados. Assim, a fim de confirmar a cinética de primeira ordem em função do EDOT para formação de PEDOT, foram realizados experimentos da reação entre EDOT e APS, em dispersões aquosas com concentrações diferentes de GA. Os perfis obtidos são como o observado na FIGURA 19. De acordo com esse perfil, foi esperado que a formação do polímero seguisse um crescimento cinético de primeira

ordem, que está de acordo com a síntese química de outros polímeros condutores por oxidação do monômero.⁶⁹⁻⁷¹

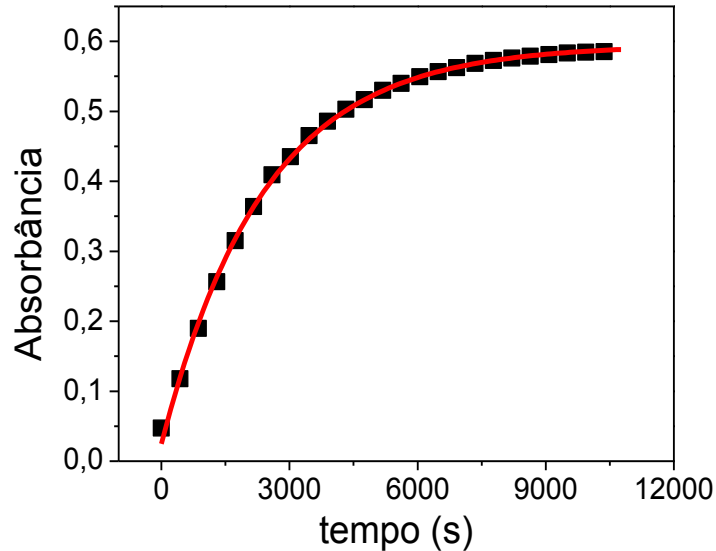


FIGURA 19 - PERFIL CINÉTICO PARA FORMAÇÃO DO COMPÓSITO PEDOT/GA COM 3,50 %_{M/V,GA} OBTIDO EM 700 nm

A Equação 3, que descreve a variação da concentração ($d[c]$) em função do tempo (dt), é empregada de modo genérico em uma cinética de primeira ordem para a formação dos produtos:

$$v = \frac{d[c]}{dt} = c_{inf}(1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

Em que c_{inf} corresponde à concentração dos produtos no infinito e k é a constante de formação dos produtos em s^{-1} . Pela lei de Lambert-Beer, vale a Equação 4:

$$Abs = [c]. b. \xi \quad (4)$$

Em que b é o caminho óptico, ξ corresponde à absorvidade molar de um determinado composto e $[c]$ é a concentração deste composto.

Combinando às Equações 3 e 4, foi obtida à Equação 5 que descreve a cinética de primeira ordem para a formação do PEDOT em relação à absorbância:

$$Abs = Abs_0 + (Abs_f - Abs_0) \cdot (1 - e^{-k_{PEDOT}t}) \quad (5)$$

Em que Abs_0 e Abs_f são respectivamente as absorvâncias inicial e final do PEDOT e k_{PEDOT} é a constante de formação de PEDOT. A Equação 5 foi utilizada para ajustar os dados experimentais obtidos e a curva ajustada está representada pela linha vermelha no gráfico da FIGURA 19. Todos os experimentos realizados foram bem ajustados pela Equação 5, com valores de R^2 maiores que 0,99.

Os ajustes realizados confirmaram então o crescimento de primeira ordem e os valores de constante de velocidade ficaram na ordem de 10^{-4} s^{-1} (TABELA 2). Vale ressaltar que nenhuma relação de proporcionalidade foi encontrada entre a concentração de GA e a constante cinética de formação do PEDOT, mostrando que o crescimento do PEDOT em dispersão aquosa não tem relação direta com a concentração de GA empregada.

TABELA 2 - CONCENTRAÇÕES DE GA E OS CORRESPONDENTES VALORES DE CONSTANTE DE FORMAÇÃO DO PEDOT (k_{PEDOT}) ENCONTRADOS PARA AS CURVAS AJUSTADAS EM 700 nm NA SÍNTESE DE PEDOT/GA

C_{GA} (% _{m/v})	0,02	0,10	0,20	0,40	1,20	1,80	2,40	2,80	3,20	3,50
$k_{PEDOT} \times 10^{-4}$ (s^{-1})	4,91	3,57	4,18	2,37	3,21	3,72	2,60	3,97	4,46	2,10

4.3.2 Estudos cinéticos para a síntese de PEDOT-AuNPs/GA com $C_{GA} > 1,00 \text{ \%}_{m/v}$ e correlações com análises de TEM

Foram realizados estudos cinéticos para avaliar a influência da variação da concentração de GA na formação dos compósitos PEDOT-AuNPs/GA pelo acompanhamento da variação da absorvância em função do tempo em 540 nm, referente às AuNPs, e em 720 nm, referente ao PEDOT. Na FIGURA 20 estão apresentados os perfis cinéticos obtidos em 540 nm, com diferentes concentrações de GA, evidenciando um perfil sigmoidal, que é consistente com dados da literatura para formação de AuNPs.⁷²

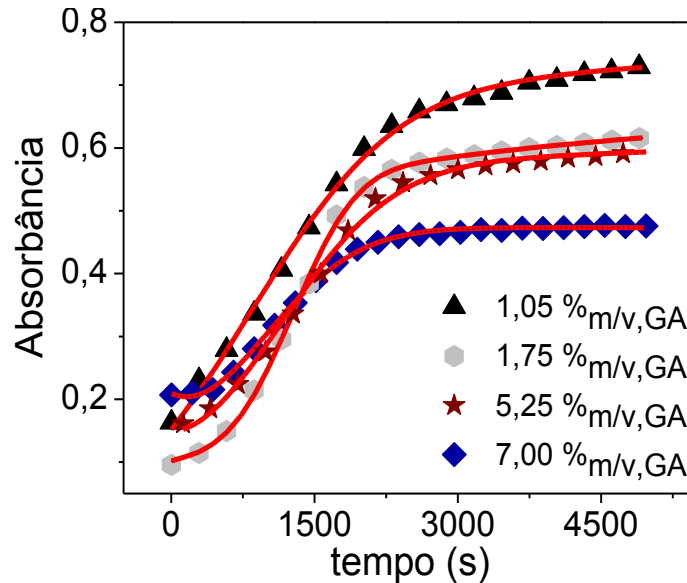


FIGURA 20 - PERFIL CINÉTICO PARA FORMAÇÃO DE PEDOT-AuNPs/GA OBTIDO EM 540 NM COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GA

Os perfis observados na FIGURA 20 podem ser atribuídos a um modelo de formação de nanopartículas metálicas em dispersão aquosa na presença de estabilizantes, que ocorre primeiro com uma etapa de nucleação, seguida do crescimento destes núcleos para formar as nanopartículas, que podem ocorrer por diversos mecanismos, dependendo das condições experimentais como concentração dos precursores e do estabilizante.^{72,73}

Os ajustes dos experimentos cinéticos foram realizados com base na literatura, assumindo um perfil sigmoidal de crescimento das AuNPs,^{71,72} concomitante à formação de PEDOT, que segue uma cinética de primeira ordem. Como nos comprimentos de onda escolhidos (540 e 720 nm) ocorre a sobreposição da absorbância dos compostos em estudo, a equação utilizada para os ajustes é dada pela soma de um termo correspondente à absorbância do PEDOT e um termo correspondente à absorbância das AuNPs, tal como descrito pela Equação 6:

$$Abs = A.(1 - e^{-k_{PEDOT} \cdot t}) + B.(1 - e^{-k_{AuNPs} t^n}) \quad (6)$$

Em que *Abs* é a absorbância, *A* e *B* são constantes relativas à absorbância inicial e final do PEDOT e das AuNPs, respectivamente; k_{PEDOT} é a constante de formação de PEDOT; k_{AuNPs} é a constante de formação das AuNPs e *n* é o expoente

de Avrami (ou expoente de crescimento crítico), que tem relação com a dimensionalidade do crescimento e é característico do perfil de crescimento sigmoideal das AuNPs.⁷⁴⁻⁷⁷ Neste trabalho foi utilizado o valor de $n = 2$ e este se mostrou válido frente às variações testadas para valores maiores e menores nos ajustes das curvas experimentais.

O expoente de Avrami é um parâmetro oriundo da teoria cinética de cristalização de Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK),⁷⁴ que descreve a variação da fração volumétrica de materiais cristalizados em função da temperatura e do tempo, sem se preocupar com os mecanismos de nucleação e crescimento presentes na transição de fase. De acordo com a teoria JMAK, o parâmetro de Avrami, n , é descrito como $n = a + b \times c$, sendo a o índice de nucleação que governa a dependência temporal do número de núcleos por unidade de volume de material não transformado, b é a dimensionalidade do crescimento e c é o índice de crescimento.

Todos os dados aqui apresentados são referentes aos ajustes obtidos em 540 nm. Os dados para o acompanhamento cinético em 720 nm apresentaram o mesmo perfil e também foram ajustados. Os valores de constante encontrados estão de acordo com as constantes em 540 nm. No entanto os valores de absorvância em 720 nm são maiores para o PEDOT e menores para as AuNPs quando comparados com os dados em 540 nm, o que mostra a validade do tratamento realizado.

Vale ressaltar também que o coeficiente de extinção das AuNPs foi tomado como constante nos ajustes realizados. O coeficiente de extinção de nanopartículas metálicas é dado pela teoria de Mie como a soma das oscilações de todos os multipolos elétricos e magnéticos contribuindo para a absorção e espalhamento do campo eletromagnético ao qual são submetidas.⁵⁷ A luz passando por AuNPs perde energia tanto por espalhamento quanto por absorção no interior das partículas. Mie mostrou que para partículas menores que 10 nm, a coloração observada na dispersão é independente do tamanho das partículas e é proporcional à massa das partículas dispersas. Para partículas entre 20 e 100 nm, o máximo de atenuação é levemente deslocado para maiores comprimentos de onda e a maior atenuação no máximo de absorção é para partículas entre 400 e 450 nm.⁷⁸ Como as AuNPs sintetizadas não apresentaram tamanhos muito maiores do que 100 nm, o coeficiente de extinção foi assumido constante.

Os ajustes cinéticos obtidos utilizando a Equação 6 para a formação dos nanocompósitos PEDOT-AuNPs/GA estão apresentados nos gráficos da FIGURA 20, dado pelas linhas vermelhas. Observa-se que a Equação descreve com sucesso os dados experimentais obtidos, evidenciando que o mecanismo proposto é condizente. Na TABELA 3 são mostrados os valores das constantes de velocidade (k_{PEDOT} e k_{AuNPs}) obtidos pelo ajuste da Equação 6 para o compósito PEDOT-AuNPs/GA com diferentes concentrações de GA. É possível observar uma relação inversamente proporcional entre os valores de k_{AuNPs} e a concentração de GA, mas não foi observada relação de proporcionalidade significativa com k_{PEDOT} .

TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO DE GA E SEUS CORRESPONDENTES VALORES DE k_{PEDOT} E k_{AuNPs} ENCONTRADOS PARA OS AJUSTES EM 540 nm DA SÍNTESE DE PEDOT-AuNPs/GA

C_{GA} (%m/v)	$k_{AuNPs} \times 10^{-6}$ (s ⁻¹)	$k_{PEDOT} \times 10^{-4}$ (s ⁻¹)
1,05	1,58 ± 0,03	6,40 ± 0,06
1,40	1,26 ± 0,01	3,71 ± 0,02
1,75	1,14 ± 0,04	1,66 ± 0,02
3,50	0,46 ± 0,005	1,91 ± 0,03
5,25	0,41 ± 0,005	1,43 ± 0,02
7,00	0,38 ± 0,003	2,18 ± 0,04

A correlação entre os valores de k_{AuNPs} e a concentração de GA está apresentada na FIGURA 21, juntamente com os tempos finais das reações (t_f) que foram obtidos no patamar do perfil cinético. Evidencia-se que concentrações de GA menores resultaram em valores maiores de k_{AuNPs} , isto é, na formação mais rápida das AuNPs com tempos menores de reação, que é coerente com os trabalhos anteriormente citados para formação de AuNPs com outros estabilizantes.^{58,72,79}

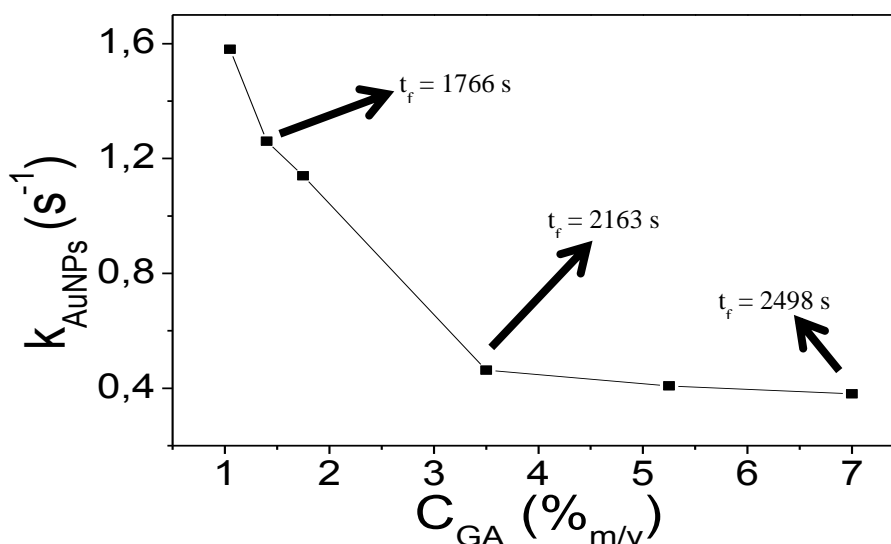


FIGURA 21 - VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO DAS AuNPs (k_{AuNPs}) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE GA. OS TEMPOS EM DESTAQUE CORRESPONDEM AO FINAL DA REAÇÃO NOS PONTOS CORRESPONDENTES

Existem vários mecanismos que propõem explicar a formação de nanopartículas metálicas em uma dispersão coloidal. Por muito tempo, o mecanismo proposto por La Mer para a formação de enxofre coloidal foi aceito para nanopartículas em geral por ser aparentemente simples e justificável. Em princípio, assumia-se que partículas monodispersas seriam formadas se uma formação rápida de núcleos fosse seguida por um crescimento uniforme. O mecanismo de La Mer estabelece que um determinado número inicial de núcleos cresce a partir da divisão aproximadamente igual de precursores disponíveis, formando partículas com estreita distribuição de tamanhos.⁸⁰

De acordo com esse mecanismo, a velocidade de crescimento das nanopartículas representa a difusão de uma substância em um estado termodinamicamente instável sobre a superfície de um núcleo. O tamanho final e a velocidade com que as partículas crescem depende de três variáveis: i) a primeira é o número de núcleos que podem crescer, sendo esse número assumido constante durante o crescimento e igual ao número de partículas presentes em qualquer tempo; ii) a segunda variável é a quantidade total de átomos difusíveis e; iii) a terceira variável é o coeficiente de difusão das partículas no meio.⁸¹

O diagrama de La Mer mostrado na FIGURA 22 ilustra a variação da concentração em função do tempo durante uma reação de formação de partículas coloidais. Na primeira etapa, a concentração aumenta continuamente com o

aumento do tempo. Quando a concentração atinge um valor de supersaturação crítica, a nucleação acontece. Isso leva à diminuição da concentração. Entre as concentrações C^*_{\max} e C^*_{\min} , a nucleação ocorre. Posteriormente, a diminuição das concentrações é devido ao crescimento por difusão. Esse crescimento ocorre até que a concentração atinja o valor de solubilidade. Esse mecanismo tem origem no fato de que o número de núcleos é constante e que o aumento na concentração leva a um aumento no tamanho das partículas. O diagrama de La Mer possui, no entanto, a limitação de não levar em conta a estabilização das partículas por moléculas tensoativas, nem a formação de compósitos.⁸²

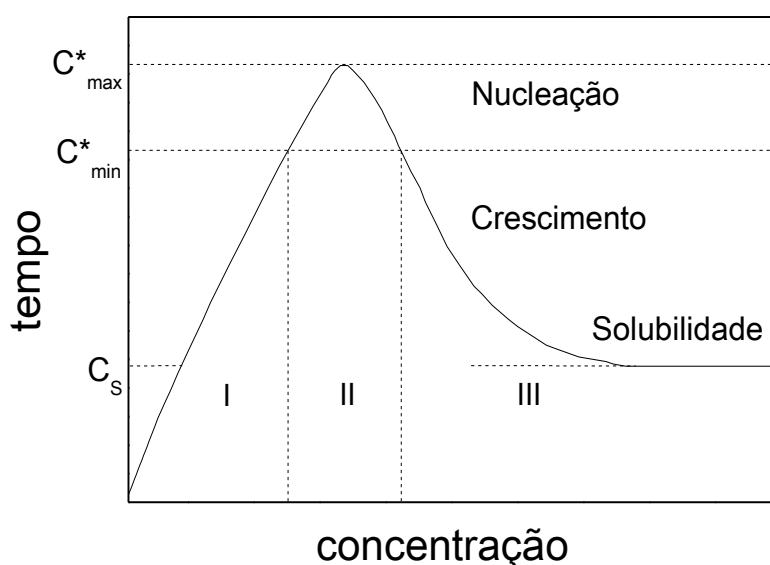


FIGURA 22 - DIAGRAMA DE LA MER

Outro modelo de crescimento é baseado na estabilização termodinâmica das partículas. Neste modelo, as partículas são estabilizadas termodinamicamente por uma molécula tensoativa. O tamanho das partículas permanece constante quando a concentração do precursor e o tamanho das gotas do solvente variam e a nucleação ocorre continuamente durante a formação das nanopartículas. O modelo de estabilização termodinâmica não leva em conta, porém, que a nucleação das partículas é mais difícil do que o crescimento por difusão.

É importante salientar que vários processos (redução, nucleação, coagulação, agregação e coalescência) provavelmente coexistam. Em um trabalho de Hussain e colaboradores⁸³ sobre a síntese de nanopartículas de prata, é discutido que inicialmente a nucleação resulta na formação de pequenas

nanopartículas esféricas e na etapa posterior de crescimento das partículas, a presença limitada de núcleos leva à formação de partículas maiores devido ao envolvimento de agregação e/ou deposição.

Outro modelo que leva em conta fatores energéticos, como pressão superficial, é o amadurecimento de Ostwald, processo no qual partículas pequenas desaparecem devido ao aumento da solubilidade provocado pela curvatura elevada que leva ao crescimento de partículas maiores. A dependência da solubilidade com o raio da partícula é descrito por uma versão modificada da equação de Kelvin. Para partículas com tamanhos até alguns micrômetros, as diferenças em solubilidade são negligenciáveis, mas para partículas nanométricas, os efeitos podem ser substanciais.

O amadurecimento de Ostwald é um processo que depende tanto das propriedades físico-químicas do composto quanto da distribuição de tamanhos de partículas. A teoria do amadurecimento de Ostwald deriva da teoria de Lifshitz, Slyozov e Wagner (LSW)⁸⁴ para o crescimento de partículas durante precipitação de soluções supersaturadas e é utilizada para explicar qualitativamente o crescimento de partículas em diversos sistemas como nanopartículas metálicas, sistemas em emulsão e interações de fases em soluções sólidas, porém ainda não foi demonstrada quantitativamente para dispersões de nanopartículas.

Todos os experimentos realizados para a síntese do compósito PEDOT-AuNPs/GA com concentração de estabilizante maior que 1,00 %_{m/v} apresentaram um perfil cinético de crescimento que pode ser bem ajustado com as equações para o crescimento sigmoidal das AuNPs e de 1ª ordem para o PEDOT. Nesses experimentos também foi possível identificar o deslocamento hipsocrômico do máximo da banda de ressonância plasmônica, como observado nos espectros apresentados na FIGURA 23, em que a banda SPR tem inicialmente um máximo centrado em 575 nm e após certo intervalo de tempo, esse máximo se desloca para 540 nm com notável diminuição na sua largura.

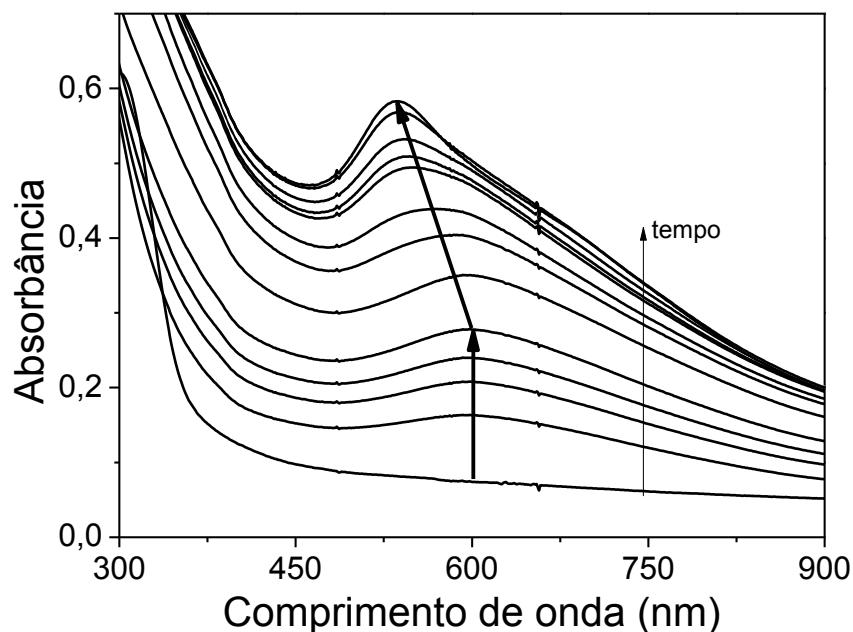


FIGURA 23 - ESPECTROS DE UV-Vis DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA COM 1,05%_{M/V,GA}

O deslocamento do máximo da banda SPR está geralmente relacionado com o tamanho das partículas, onde partículas menores apresentam a banda SPR deslocada para comprimentos de onda menores e partículas maiores apresentam a banda SPR em comprimentos de onda maiores.^{29,57} Porém, nesse caso, levando em consideração o decorrer da síntese, esse deslocamento não pode ser explicado diretamente pelo tamanho das AuNPs.⁵⁸ Sardar e Shumaker-Parry⁸⁵ reportaram que o deslocamento no máximo da banda SPR é atribuído à diminuição da polidispersividade nos tamanhos das partículas e que pode ser observado quando as partículas crescem segundo o mecanismo de amadurecimento de Ostwald.

Ullah e colaboradores⁵⁸ observaram que para o deslocamento hipsocrômico da banda SPR com intensidade aumentada, os efeitos como formato das AuNPs, contribuição dielétrica dos polímeros ao redor dos núcleos de ouro e densidade eletrônica livre (dependente do tamanho, formato, e interação interfacial entre o metal e os polímeros) se tornam mais proeminentes quando comparados ao efeito do espalhamento de Mie se o tamanho médio das partículas aumenta. Nesse trabalho é relatado que o deslocamento para o azul tem relação com o aumento na densidade eletrônica. A síntese das AuNPs foi realizada com PVP como agente estabilizante, o qual em meio aquoso se reorganiza em uma rede complexa de esqueletos poliméricos estabilizados por interações eletrostáticas. É proposto que

durante a formação das AuNPs, a conformação do polímero e as interações entre o polímero e o ouro podem ser alteradas. Assim, o ambiente na superfície das AuNPs também é alterado. Consequentemente, a densidade eletrônica efetiva pode aumentar significativamente de modo a deslocar o máximo de absorção da banda SPR para comprimentos de onda menores.

Essa explicação proposta por Ullah e colaboradores⁵⁸ pode ser possivelmente aplicada para o deslocamento da banda SPR na síntese das AuNPs na presença de GA e PEDOT, já que não há evidências experimentais suficientes para propor que as AuNPs crescem segundo o mecanismo de amadurecimento de Ostwald. Uma vez que além do polímero condutor, a GA proporciona um ambiente químico com densidade eletrônica elevada, isso pode levar ao deslocamento da ressonância plasmônica para frequências maiores.

A partir dos dados cinéticos obtidos, foi proposto relacionar os valores de constante encontrados para a formação das AuNPs com os tamanhos observados por TEM. Em um trabalho publicado em 2012, Wang e colaboradores⁸⁶ discutem que a função que descreve um perfil de crescimento sigmoidal pode ser derivada para obter dois valores importantes: (i) máximo da primeira derivada, que corresponde ao tempo equivalente à velocidade máxima de crescimento e (ii) máximo da segunda derivada, que corresponde ao final do tempo de nucleação, o qual representa a etapa determinante na formação das nanopartículas. Por essa razão, todas as curvas ajustadas foram derivadas, tal como exemplificado na FIGURA 24, e a partir destas, o final da etapa determinante foi encontrado.

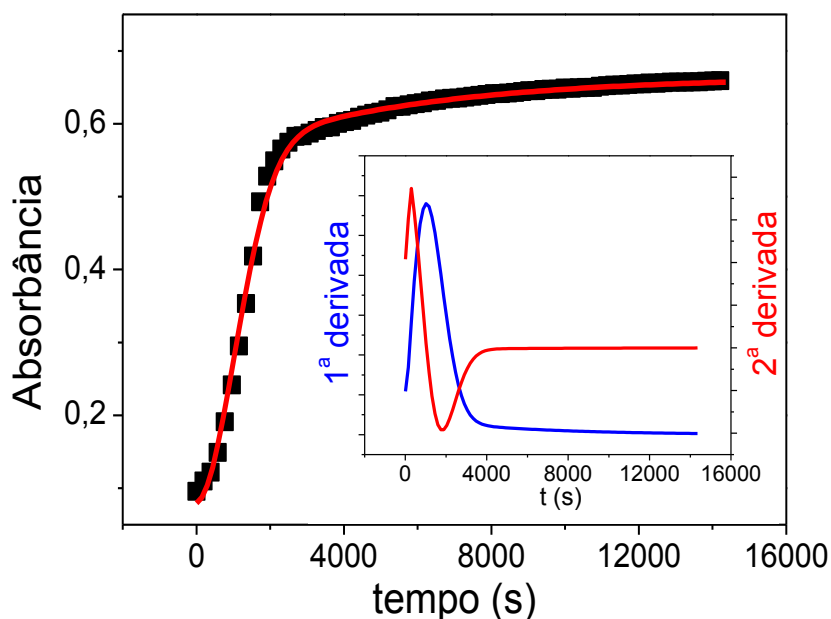


FIGURA 24 - PERFIL CINÉTICO PARA FORMAÇÃO DE PEDOT-AuNPs/GA OBTIDO EM 540 NM COM 3,50 %_{M/V,GA} E AS 1ª E 2ª DERIVADAS DA CURVA AJUSTADA. AS LINHAS SÓLIDAS CORRESPONDEM AO AJUSTE PELA EQUAÇÃO 6

Os tempos calculados para as etapas de nucleação e crescimento estão apresentados na TABELA 4 para cada concentração de GA utilizada. Na tabela, observa-se que tanto o tempo de nucleação, quanto o tempo da velocidade máxima aumentam proporcionalmente com o aumento da concentração de GA.

TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DO ESTABILIZANTE E OS VALORES DOS MÁXIMOS DAS 1ª E 2ª DERIVADAS DAS CURVAS AJUSTADAS

C_{GA} (% _{m/v})	tempo de nucleação (s)	tempo da velocidade máxima (s)
1,05	135	630
1,40	146	642
1,75	170	654
3,50	215	676
5,25	420	932
7,00	726	1120

No trabalho de Wang e colaboradores⁸⁶ discute-se que com um período maior para as partículas nuclearem, é possível a formação de partículas maiores, enquanto que partículas menores são esperadas para tempos menores de nucleação. Por essa razão, foram obtidas imagens de TEM para as amostras, a fim de correlacionar os tamanhos das partículas com os tempos de nucleação obtidos

por cinética. A FIGURA 25 mostra imagens de TEM para amostras de PEDOT-AuNPs com 1,05 e 3,50 %_{m/v} de GA, FIGURAS 25A e 25B, respectivamente. Nessas imagens, evidencia-se a formação das AuNPs, sendo que com concentração de GA maior, foram sintetizadas AuNPs com tamanhos maiores. Avaliando os histogramas obtidos, o tamanho médio das AuNPs foi $6,0 \pm 0,4$ e $32,6 \pm 0,3$ nm, com 1,05 e 3,50 %_{m/v} de GA, respectivamente. De fato, os tempos de nucleação encontrados para esses experimentos foram de 135 e 215 s, o que corrobora o modelo proposto, no qual uma maior concentração de GA aumenta o tempo de nucleação e, portanto são obtidas partículas maiores.

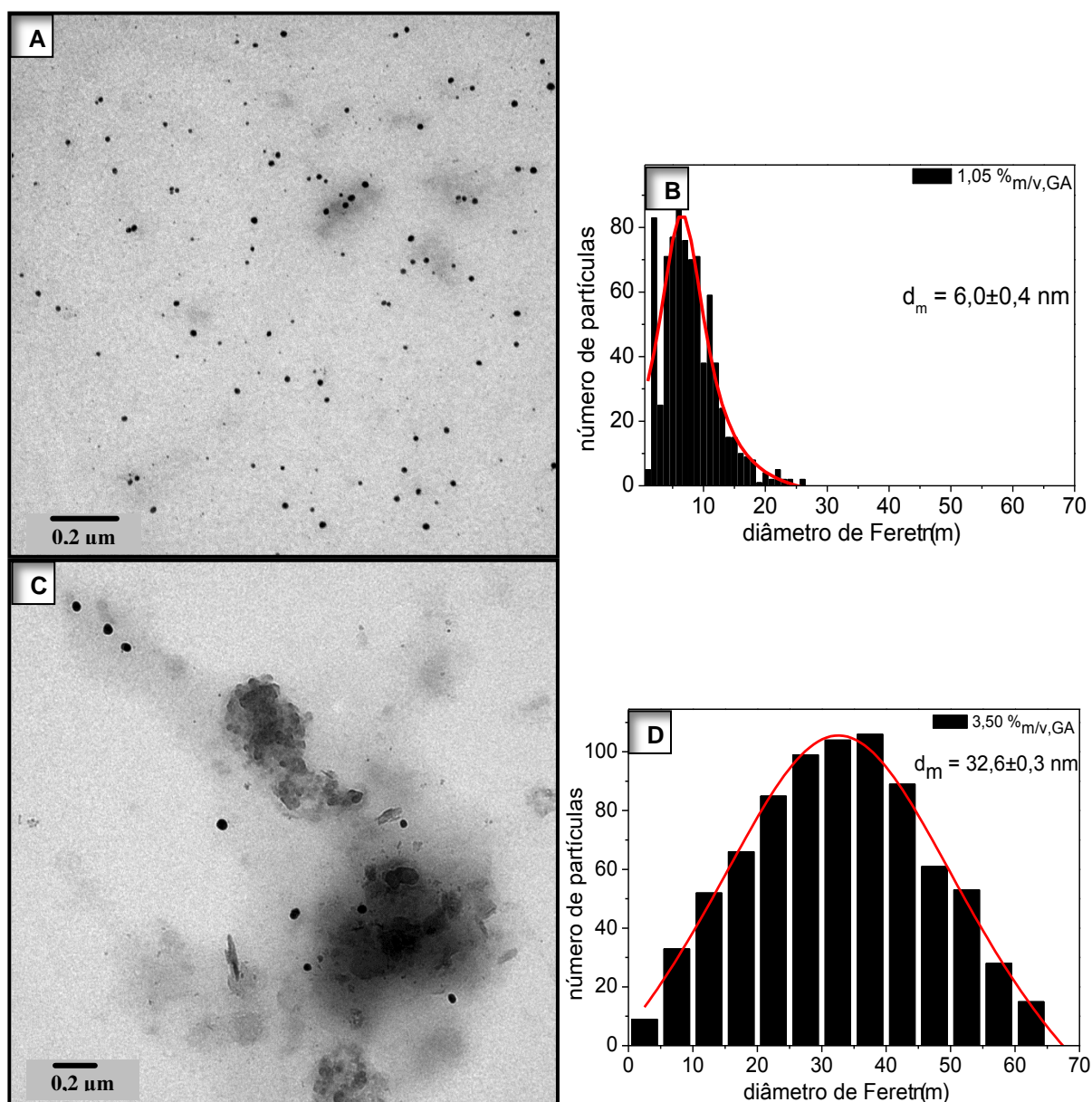


FIGURA 25 - IMAGENS DE TEM PARA AMOSTRAS COM: (A) 1,05 %_{MV,GA} E (C) 3,50 %_{MV,GA} E OS RESPECTIVOS HISTOGRAMAS COM TANHOS DE PARTÍCULAS (B) E (D)

É importante apontar que os grupos funcionais presentes ao longo da cadeia de GA, juntamente com as cadeias de PEDOT, são os responsáveis pela estabilização das AuNPs por possibilitar o controle de tamanho observado. Na GA, os grupos funcionais hidroxilas e carboxilas presentes na arabinose e ramnose apresentam papel importante na formação das nanopartículas, assim como a fração proteica com seus grupos aminoácidos, que são os maiores responsáveis pela estabilização das AuNPs formadas.⁵⁴ Por essa razão, amostras de GA com maior fração proteica em sua composição provavelmente apresentarão maior eficiência na estabilização das AuNPs. Segundo os dados presentes no ANEXO 2, que contém a caracterização da GA utilizada neste trabalho, ela possui 4% de fração proteica em sua composição e é esperado que essa fração seja determinante no controle de tamanho das AuNPs sintetizadas.

Em um trabalho de caracterização da GA obtida da espécie *Acacia Senegal*, foram encontrados aminoácidos contendo enxofre (como metionina e cisteína), os quais podem gerar interações bastante estáveis com a superfície das AuNPs bem como com os anéis tiofênicos das cadeias de PEDOT.⁸⁷ Zakaria e colaboradores⁸⁸ fizeram o estudo da agregação induzida de AuNPs a partir da reação da troca do passivante das AuNPs pré-formadas com moléculas de aminoácidos. Nesse trabalho foi observado que os aminoácidos com átomos de enxofre são os que preferencialmente se ligam às AuNPs por ligações fortes e lábeis, seguido de moléculas com grupos amino e de moléculas com grupos carboxila que quando desprotonados favorecem a estabilização eletrostática das AuNPs. Eles propõem que a partir desse estudo não é possível prever com segurança interações entre as nanopartículas e proteínas, já que estas possuem estruturas muito mais complexas.

O sucesso da GA em estabilizar partículas coloidais também pode ser atribuído ao efeito estérico e às forças de depleção, em que a interação polímero-solvente tem um papel importante na estabilização via repulsões estéricas. À medida que duas partículas se aproximam, a pressão osmótica entre elas aumenta devido ao confinamento espacial das cadeias poliméricas adsorvidas, resultando em uma interação repulsiva.

Considerando os resultados obtidos e do ponto de vista da GA possuir uma fração proteica, muitas são as possibilidades de estabilização das AuNPs pelos grupos presentes nas cadeias de proteína, bem como das regiões hidrofóbicas provenientes do esqueleto polissacarídeo. Além disso, a estabilidade dos

compósitos em dispersão aquosa de GA também pode ser atribuída à existência de forças estéricas as quais evitam a agregação, além das forças eletrostáticas e interações entre os grupos funcionais.

4.3.3 Estudos cinéticos para a síntese de PEDOT-AuNPs/GA com $C_{GA} < 1,00 \text{ \%}_{m/v}$ e correlações com análises de TEM

Todos os experimentos realizados para a síntese do compósito PEDOT-AuNPs/GA com concentrações de GA acima de $1,00 \text{ \%}_{m/v}$ apresentaram o perfil cinético que pode ser bem ajustado pela Equação 6, como mostrado até aqui. Entretanto, para os experimentos realizados com baixa concentração de GA, isto é, concentrações abaixo de $1,00 \text{ \%}_{m/v}$, foi observado um perfil de crescimento diferente. Os dados experimentais dessas amostras apresentaram um perfil cinético tal como apresentado na FIGURA 26, quando monitorados em 540 nm. Neste caso, foi observada uma quebra na curva de absorbância em função do tempo, que foi atribuída a dois estágios diferentes de crescimento.

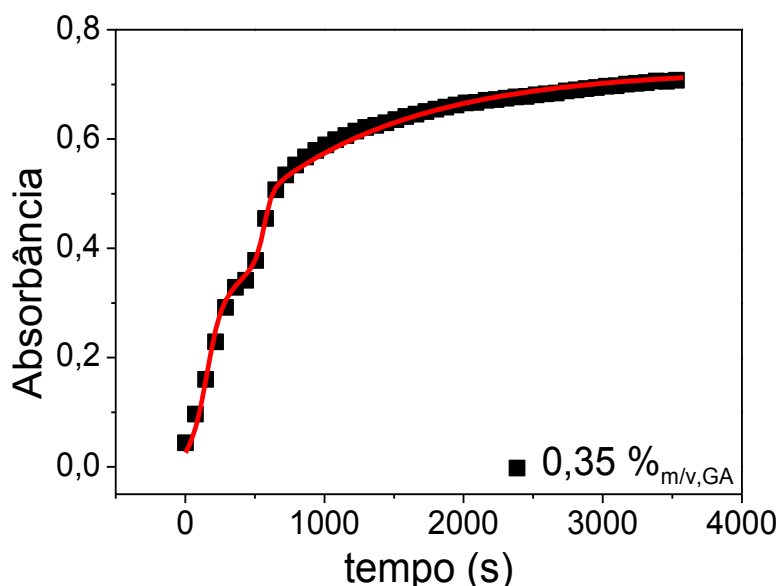


FIGURA 26 - CURVA DE AJUSTE MONITORADA EM 540 nm PARA O EXPERIMENTO CINÉTICO PARA A FORMAÇÃO COM COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA COM $0,35 \text{ \%}_{m/v,GA}$

Uma possível explicação para esses dois estágios de crescimento é a formação de agregados. Em baixas concentrações, a GA não consegue estabilizar um crescimento organizado, resultando na coalescência de algumas AuNPs menores já formadas, em partículas maiores, que por sua vez seriam termodinamicamente mais estáveis. Pelos espectros de UV-Vis normalizados da FIGURA 27 é possível observar que o valor de largura à meia altura das bandas SPR das AuNPs é influenciado pela concentração de GA utilizada. Em todos os experimentos nos quais foi observado agregação, a largura das bandas é maior, mostrando que nesses casos existe uma maior polidispersividade no tamanho das partículas. A FIGURA 27A mostra as bandas SPR dos experimentos com agregação observada (concentração de GA < 1,00 %_{m/v}) em que os valores de largura à meia altura são entre 76-80 nm, enquanto na FIGURA 27B, referente aos experimentos sem agregação observada (concentração de GA > 1,00 %_{m/v}), os valores são entre 66-68 nm.

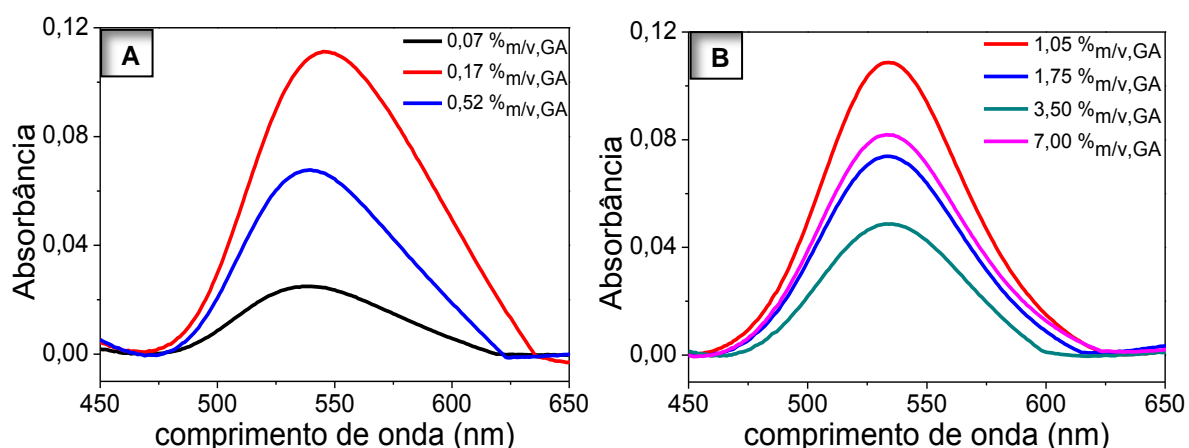


FIGURA 27 - ESPECTROS DE UV-Vis NORMALIZADOS EVIDENCIANDO A BANDA SPR NO FINAL DA SÍNTESE DOS COMPÓSITOS PEDOT-AUNPS/GA: A) $C_{GA} < 1,00$ %_{M/V} E B) $C_{GA} > 1,00$ %_{M/V}

A equação utilizada para ajustar os dados experimentais referentes às sínteses com concentrações de GA menores que 1,00 %_{m/v} foi baseada no modelo de crescimento bilogístico proposto por Meyer.⁸⁹ Esse modelo descreve processos de crescimento com dois pulsos diferentes que podem ser sequenciais ou superpostos, e é baseado na ideia de que as entidades do segundo processo começam a crescer com uma velocidade diferente antes do primeiro processo acabar, ou atingir um valor assintótico. Outros trabalhos foram reportados utilizando

esse modelo para descrever sistemas populacionais, mas não foi encontrado nenhum trabalho descrevendo o crescimento de nanopartículas.

Na síntese de PEDOT-AuNPs/GA, o valor assintótico é assumido como sendo a absorvância medida em 540 nm referente à banda SPR das AuNPs. E uma vez que a ordem de magnitude de k_{PEDOT} não é influenciada pela concentração de GA, o termo de primeira ordem foi adicionado ao modelo bilogístico para incluir a absorção do polímero condutor.

Para este trabalho, foi realizada uma adaptação no modelo proposto por Meyer com o intuito de descrever a formação das partículas do compósito PEDOT-AuNPs/GA com C_{GA} abaixo de 1,00 %_{m/v}. Esta adaptação sugere que primeiro as AuNPs nucleiam e crescem seguindo um perfil de crescimento sigmoidal como nos experimentos apresentados anteriormente, e após um certo intervalo de tempo essas partículas alcançam um tamanho em que a concentração de GA não é suficiente para estabilizá-las e por isso, elas começam a se agregar respondendo a outro perfil de crescimento, como descrito pela Equação 7.

$$\text{Abs} = A.(1 - e^{-k_{PEDOT} \cdot t}) + \frac{C}{1 + e^{\left[\frac{-\ln 81(t-t_{m1})}{\Delta t_1} \right]}} + \frac{D}{1 + e^{\left[\frac{-\ln 81(t-t_{m2})}{\Delta t_2} \right]}} \quad (7)$$

Em que o primeiro termo corresponde ao crescimento de primeira ordem do PEDOT e os segundo e terceiro termos estão relacionados a um processo de crescimento das AuNPs em duas etapas contendo C e D como os valores assintóticos de absorvância, t_m sendo o crescimento característico e Δt o ponto médio dos respectivos processos de crescimento. Para estes ajustes, foram utilizados valores de k_{PEDOT} na ordem de 10^{-4} s^{-1} , como utilizado anteriormente para os outros experimentos e as curvas obtidas se ajustaram aos dados experimentais. Foram também testados valores nas ordens de 10^{-5} s^{-1} e 10^{-3} s^{-1} , mas não se obtiveram curvas bem ajustadas aos resultados experimentais, demonstrando a validade dos valores de k_p utilizados na ordem de 10^{-4} s^{-1} .

A FIGURA 28 apresenta alguns dados cinéticos com diferentes concentrações de GA, com o objetivo de avaliar a influência dessas variações no comportamento do mecanismo proposto. Para isso, foram analisados os valores de Δt_1 ,⁹⁰ uma vez que eles representam a duração característica do primeiro processo

de crescimento que é controlada pela estabilização das AuNPs em função da concentração de GA (C_{GA}) utilizada.

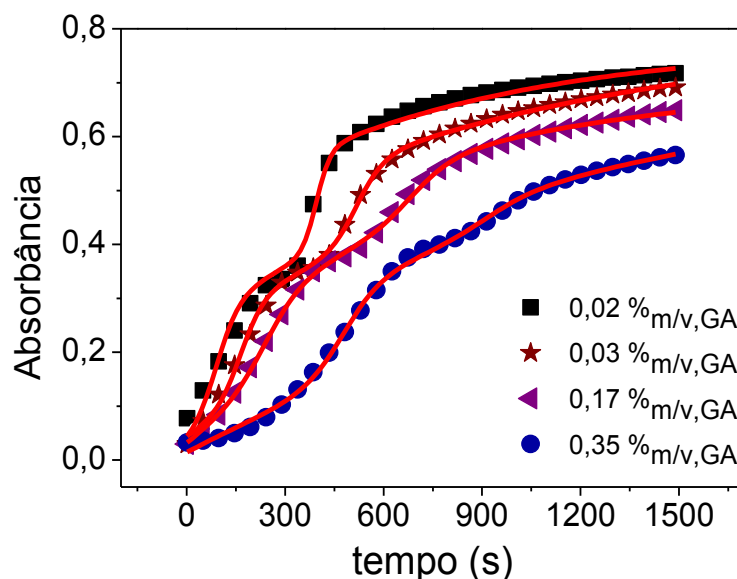


FIGURA 28 - PERFIS CINÉTICOS DA FORMAÇÃO DE PEDOT-AUNPs OBTIDOS EM 540 nm, COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GA (< 1,00 %_{M/V})

Na TABELA 5 pode ser observada a relação diretamente proporcional entre Δt_1 e C_{GA} , em que o aumento da concentração de GA posterga o início do processo de agregação.

TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO DE GA E AS RESPECTIVAS DURAÇÕES CARACTERÍSTICAS PARA A PRIMEIRA ETAPA DE CRESCIMENTO DAS AuNPs

C_{GA} (% _{m/v})	0,02	0,03	0,17	0,35
Δt_1 (s)	$115,39 \pm 39,80$	$178,42 \pm 36,57$	$248,37 \pm 28,10$	$432,55 \pm 19,66$

A fim de corroborar o mecanismo bilogístico proposto foram obtidas imagens de TEM do composto PEDOT-AuNPs/GA com 0,17 %_{m/v,GA}, apresentadas nas FIGURAS 29A e 29B, e o respectivo histograma, representado na FIGURA 29C. Observa-se duas populações de AuNPs com tamanhos médios $16,43 \pm 0,45$ e $63,82 \pm 8,84$ nm. Os maiores agregados apresentam vários formatos diferentes, que pode ser explicado pelo fato de as partículas inicialmente formadas já possuírem certa orientação cristalográfica relativa ao estágio de nucleação e essa orientação não ser induzida quando as partículas se agregam.⁹¹

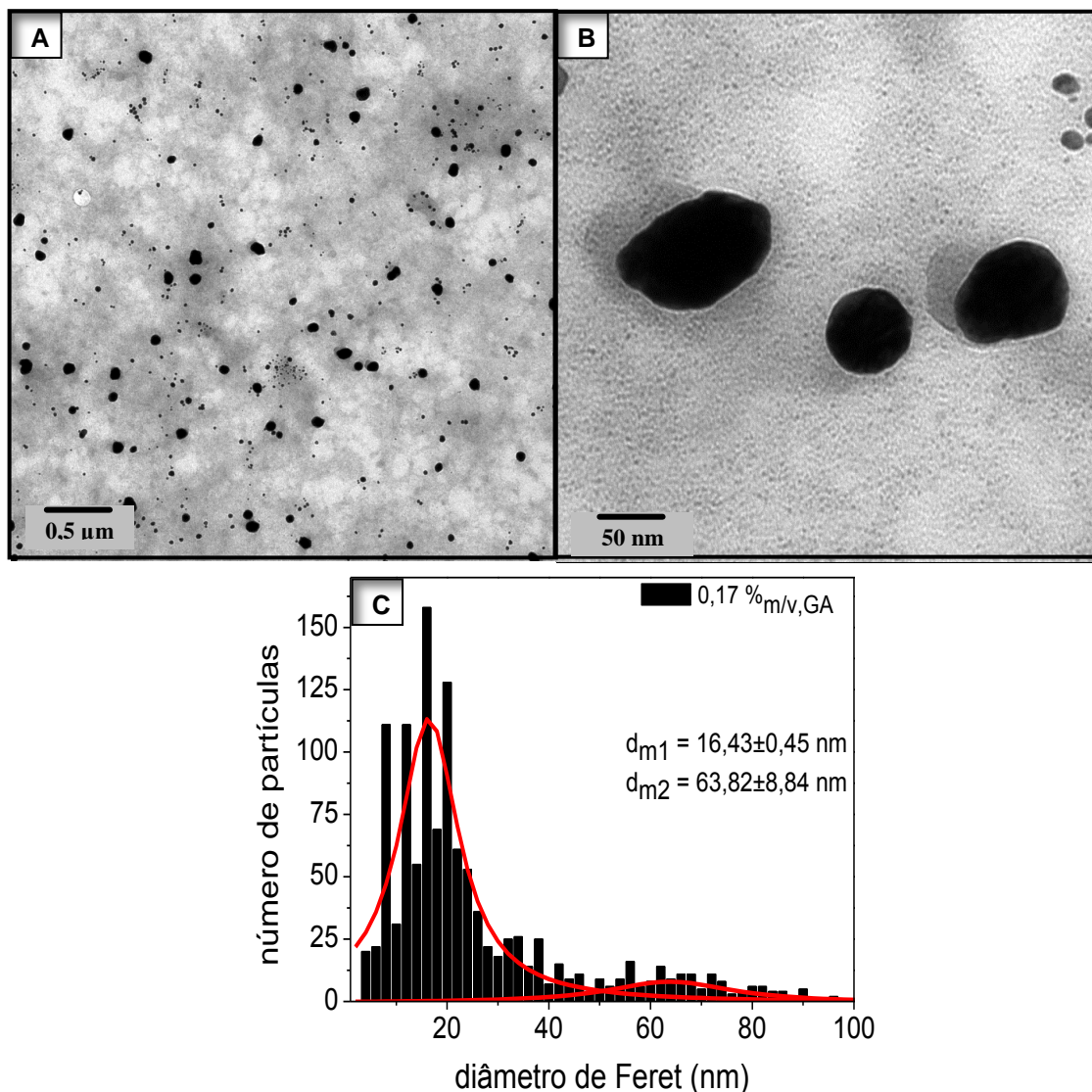


FIGURA 29 - IMAGENS DE TEM DE UMA AMOSTRA COM 0,17 %_{M/V,GA}: A) COM AUMENTO DE 40.000 VEZES, B) COM AUMENTO DE 400.000 VEZES E C) HISTOGRAMA COM TAMANHOS DE PARTÍCULAS

4.3.4 Resumo dos estudos cinéticos para a síntese de PEDOT-AuNPs/GA

Comparando os perfis de crescimento dos espectros na região do UV-Vis na FIGURA 30, é possível observar com clareza que a variação na concentração de GA afeta diretamente o crescimento das AuNPs, evidenciado pelo aumento na intensidade da banda SPR com o tempo da reação. No entanto, não é observada mudança significativa no crescimento das cadeias de PEDOT, evidenciado pelo aumento na intensidade da banda polarônica com o tempo da reação.

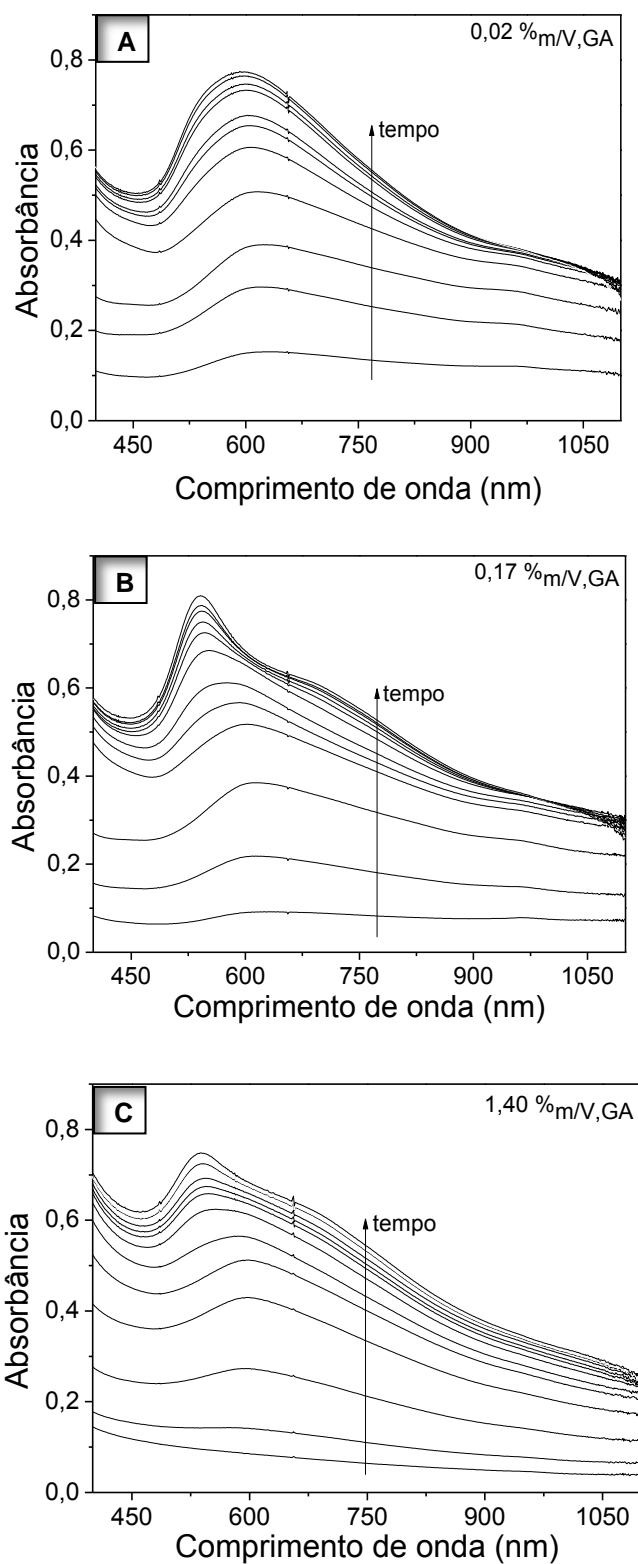


FIGURA 30 - PERFIS DE FORMAÇÃO DO COMPÓSITO PEDOT-AUNPS/GA OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-Vis COM: A) 0,02 %_{MV,GA}, B) 0,17 %_{MV,GA} E C) 1,40 %_{MV,GA}

Nesses espectros é possível observar que não há deslocamento hipsocrômico para a síntese realizada com 0,02 %_{m/v,GA}, fato que pode ser decorrente da baixa concentração de GA que não aumenta a densidade eletrônica de forma significativa ao redor das AuNPs em formação e portanto não desloca o máximo da banda SPR.

Em resumo, a partir dos estudos cinéticos foi possível observar, portanto perfis de crescimento diferentes para as AuNPs dependendo da concentração de GA utilizada. Com C_{GA} abaixo de 1,00 %_{m/v} foi observado um perfil cinético com crescimento em duas etapas e as AuNPs apresentaram alta polidispersividade de tamanhos, com C_{GA} acima de 1,00 %_{m/v} foi observado um perfil sigmoidal de crescimento e a C_{GA} teve relação direta com o tamanho das AuNPs obtidas. Os estudos também mostraram que a cinética de formação de 1ª ordem para o PEDOT se ajustou bem aos dados obtidos. As possíveis etapas envolvidas na formação dos compostos estão representadas no esquema da FIGURA 31, de acordo com os mecanismos encontrados na literatura.

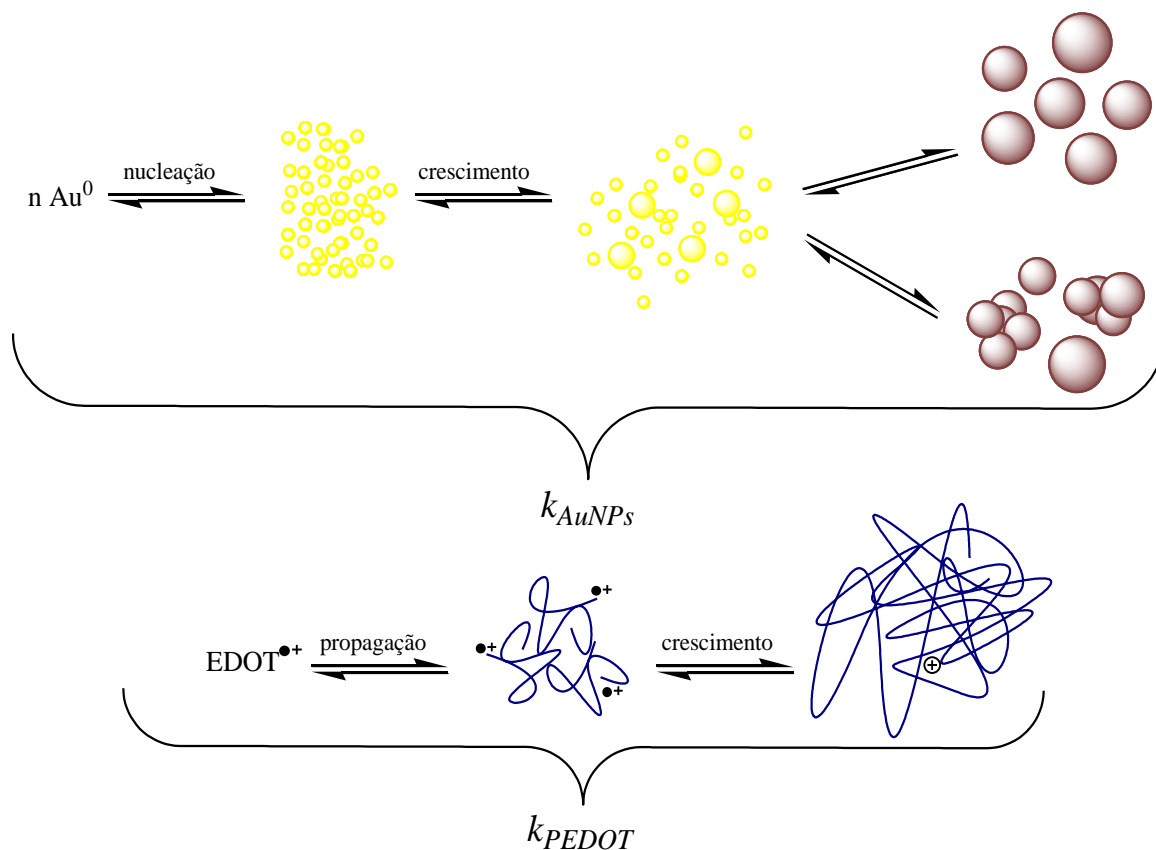


FIGURA 31 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ETAPAS ENVOLVIDAS NA FORMAÇÃO DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs/GA

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DOS FILMES FORMADOS POR SEM

Almejando uma possível aplicação dos compósitos sintetizados em dispositivos eletroativos, e sabendo que a eletroatividade tem relação direta com a morfologia dos materiais formados, investigou-se por SEM como a variação na concentração de GA influencia na estrutura dos filmes compósitos. Os filmes de PEDOT/GA formados por *casting* foram examinados por SEM e observou-se que concentrações diferentes de GA originaram filmes com morfologias diferentes, como pode ser visto na FIGURA 32.

As amostras com menor concentração de GA resultaram em filmes mais fibrosos, sendo que com o aumento na concentração desse estabilizante, foram obtidos filmes com superfícies cada vez mais compactas, o que está de acordo com outros trabalhos de compósitos baseados em polímeros condutores e polissacarídeos.⁴⁰ Uma razão possível para esta característica pode ser o fato de a GA possuir uma estrutura muito ramificada e as ligações de hidrogênio entre as hidroxilas vicinais das unidades monossacarídicas intra-cadeia serem fortes, assim como as interações entre as cadeias de GA e PEDOT, o que aumentaria com maior quantidade do polissacarídeo, o que levaria a produção de filmes com uma superfície mais homogênea e compacta.

É possível observar um perfil similar nos filmes contendo PEDOT-AuNPs/GA. Nestes, concentrações menores de GA foram responsáveis por estruturas menos compactas onde as AuNPs estão mais disponíveis, enquanto que concentrações maiores de GA produziram estruturas mais compactas em que é difícil a visualização das AuNPs.

Vale ressaltar que em concentrações baixas de GA no compósito PEDOT/GA, foram obtidas estruturas mais fibrosas, enquanto que com a presença das AuNPs, foram observadas estruturas mais granulares. Essa característica pode ser decorrente do fato de as cadeias de PEDOT ficarem fortemente aderidas na superfície das AuNPs, fazendo com que os polímeros não apresentem uma morfologia mais estendida, que é concordante com os dados obtidos por espectroscopia.

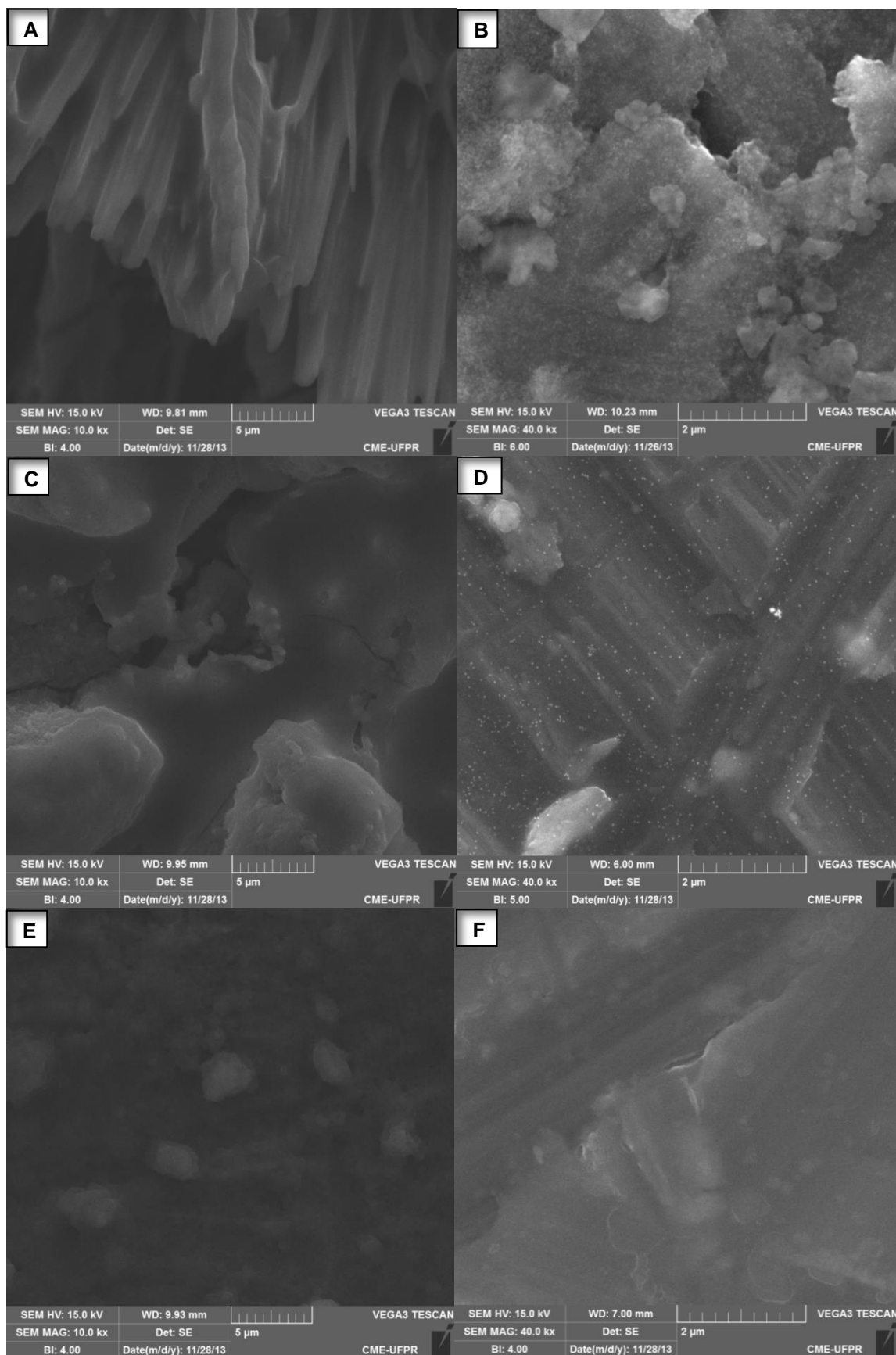


FIGURA 32 - IMAGENS DE SEM DE FILMES CONTENDO OS COMPOSTOS PEDOT/GA e PEDOT-AuNPs/GA COM CONCENTRAÇÕES GA DE RESPECTIVAMENTE: A e B) 0,50 %_{MV}, C e D) 1,05 %_{MV}, E e F) 3,50 %_{MV}

4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS MODIFICADOS

Os eletrodos de ITO foram modificados por EPD, técnica que se baseia na mobilidade de partículas carregadas quando submetidas a um campo elétrico externo. Assumiu-se que as partículas dos compósitos apresentavam carga positiva devidos aos estados polarônicos do PEDOT e, portanto aplicou-se um potencial negativo no eletrodo de ITO para provocar a migração das partículas em sua direção e possibilitar a deposição de um filme fino.

A técnica de EPD foi utilizada já que com ela é possível separar o compósito carregado de outras partículas não carregadas ou que não possuam mobilidade eletroforética. Esta técnica também proporciona a obtenção de filmes finos e uniformes que podem ser aplicados em diferentes dispositivos eletrônicos quando o polímero está disperso em um bom solvente.⁹²

Foram estudados vários tempos de deposição e observou-se que em tempos menores que 2 h o filme obtido era muito fino e apresentava pouca resposta eletroquímica. Pela variação do potencial aplicado, foi observado ainda que abaixo de -1,20 V ocorria a redução do estanho presente no recobrimento do eletrodo de ITO, e a partir dessas observações foram estipuladas as condições de deposição. Os eletrodos modificados foram analisados por voltametria cíclica e foi observado que os compósitos possuem eletroatividade, já que os voltamogramas apresentaram picos de redução e oxidação como pode ser observado na FIGURA 33.

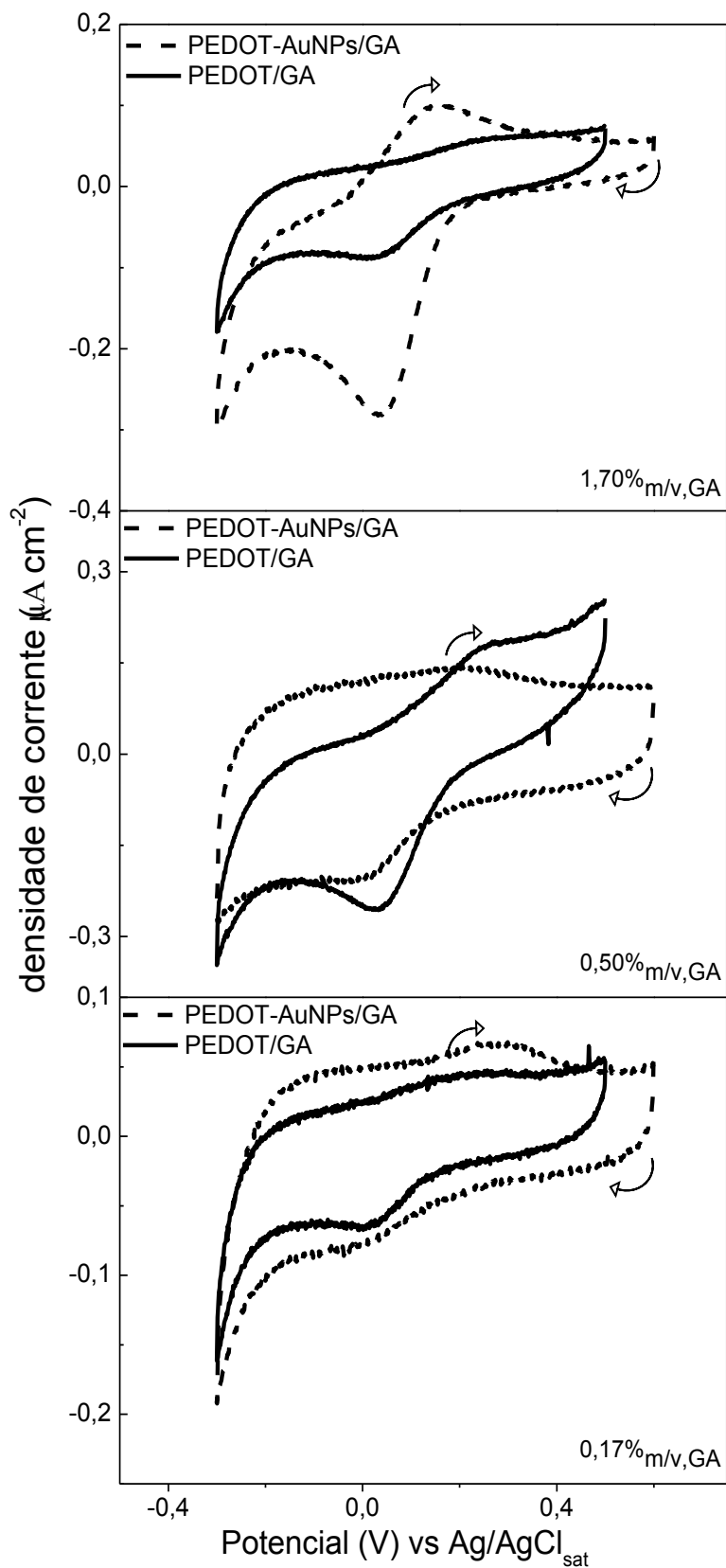


FIGURA 33 - VOLTAMOGRAMAS DE ELETRODOS DE ITO MODIFICADOS POR EPD COM -1,20 V POR 2 h COM OS COMPÓSITOS PEDOT-AuNPs/GA E PEDOT/GA COM CONCENTRAÇÃO DE GA DE 0,17 %_{M/V}, 0,50 %_{M/V} E 1,70 %_{M/V} CONTRA UM ELETRODO DE Ag/AgCl_{sat} OBTIDO EM KCl 0,1 mol L⁻¹ EM 10 mV s⁻¹

É importante ressaltar que os valores de corrente de pico observados não são comparáveis entre si, já que pela técnica de EPD não há controle da quantidade de material eletroativo depositada. Além de não se tratarem de soluções reais e as alíquotas retiradas das dispersões não possuem sempre as mesmas concentrações, a técnica de EPD leva em conta a mobilidade eletroforética das partículas, as quais podem ter sido formadas em regiões diferentes da estrutura da GA e não estarem dispersas pelo solvente uniformemente. As deposições realizadas também sofrem influência de possíveis oligômeros e outros compostos carregados de baixa massa molecular presentes na dispersão coloidal.

Em relação aos possíveis eventos cinéticos que incluem transferência de carga faradaica, migração de íons através de filmes de PEDOT e transporte de solvente, existem diversas possibilidades de fenômenos que podem ocorrer. A partir de um ponto de vista termodinâmico, o sistema eletroquímico, pode ser delimitado por duas interfaces: a interface eletrodo / polímero (interface I) e a interface polímero / soluto (interface II) como mostrado no esquema da FIGURA 34. A interface I é permeável a elétrons e impermeável a íons e moléculas do solvente, enquanto que a interface II é permeável somente a íons e moléculas do solvente. Na ausência de um acceptor de elétrons (ou doador) na solução eletrolítica, a interface II é impermeável a elétrons.⁹³

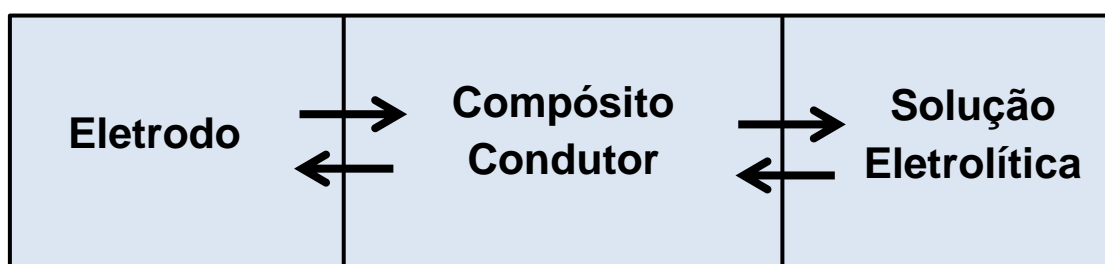


FIGURA 34 - REPRESENTAÇÃO DAS INTERFACES PRESENTES DURANTE A VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os experimentos voltamétricos realizados mostraram que os eletrodos modificados com os compósitos PEDOT-AuNPs/GA e PEDOT/GA apresentaram boa estabilidade física e química, pois eles foram submetidos a vários ciclos de oxidação e redução desde 5 mV s^{-1} até 75 mV s^{-1} e não mostraram variação significativa nas correntes de pico após a estabilização.

A FIGURA 33 mostra os voltamogramas obtidos com diferentes concentrações de GA para ambos os compósitos estudados. Foi observado que a concentração de GA utilizada durante a síntese dos compósitos afeta a eletroatividade e a reversibilidade dos filmes formados. O filme formado pela dispersão de PEDOT-AuNPs/GA com concentração de GA de 1,70 %_{m/v} foi o que apresentou picos de redução e de oxidação melhor definidos, bem como menor distanciamento entre os mesmos, o que sugere uma maior reversibilidade, enquanto que para o compósito PEDOT/GA os melhores resultados foram obtidos para a dispersão com concentração de GA de 0,50 %_{m/v}.⁹⁴ Também é possível observar que a variação na concentração do estabilizante causa um pequeno deslocamento no potencial dos picos de redução e de oxidação, efeito que pode ser causado pela diferença na estabilidade provocada pelas interações de atração entre as cadeias de GA e as cadeias de PEDOT e as AuNPs, evidência que corrobora o fato observado por espectroscopia Raman.^{95,96}

Os voltamogramas também apresentaram um comportamento mais capacitivo e menos resistivo para os filmes de PEDOT-AuNPs/GA do que para os filmes de PEDOT/GA, sendo que nestes há um aumento na densidade de corrente com o aumento no potencial aplicado após o pico de oxidação. Em termos práticos, os filmes formados com as AuNPs podem ser melhor utilizados por exemplo para a construção de dispositivos de armazenamento de memória.⁹⁷

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os compósitos PEDOT/GA e PEDOT-AuNPs/GA foram obtidos com sucesso e a GA apresentou-se como bom passivante para as AuNPs que puderam ser estabilizadas em escala nanométrica como evidenciado pelas análises de TEM. Os estudos cinéticos mostraram que a concentração de GA influencia o mecanismo de formação das AuNPs, o que resulta na possibilidade de controle do tamanho, uma vez que menores concentrações de GA resultam em tempos de nucleação menores formando partículas de tamanhos menores. Foi observado que existe uma concentração limite de GA na qual começa a formação de agregados.

Por análise de espectroscopias na região do UV-Vis e Raman foi possível fazer correlações acerca da influência da GA na estabilização e dopagem do PEDOT. Foi observado que a GA estabiliza muito bem o PEDOT em dispersão aquosa e que ela confere um caráter mais neutro às cadeias do polímero condutor. Também observou-se que na presença de ambiente aniônico a GA causa uma mudança conformacional que aumenta a conjugação eletrônica nas cadeias de PEDOT.

Os resultados obtidos também mostraram que a GA influencia na morfologia dos filmes formados tanto para os compósitos PEDOT/GA quanto para PEDOT-AuNPs/GA, sendo que a porosidade de ambos diminui com o aumento da concentração do polissacarídeo. A morfologia dos filmes compósitos e o tamanho das AuNPs influenciou diretamente a atividade eletroquímica dos eletrodos de ITO modificados, assim pode-se concluir que a construção de dispositivos eletroativos baseados nos compósitos estudados sofre grande influência da concentração de GA utilizada na síntese.

Foi possível perceber também que existe uma concentração ideal de GA na qual as propriedades decorrentes do tamanho das partículas e da disponibilidade das mesmas são otimizadas (0,50 %_{m/v} para o compósito PEDOT/GA e 1,70 %_{m/v} para o compósito PEDOT-AuNPs/GA).

Um resumo dos resultados obtidos no projeto está esquematizado na FIGURA 35, em que é mostrado que pelo controle da concentração de GA utilizada durante a síntese, as características dos compósitos PEDOT/GA e PEDOT-AuNPs/GA podem ser manipuladas.

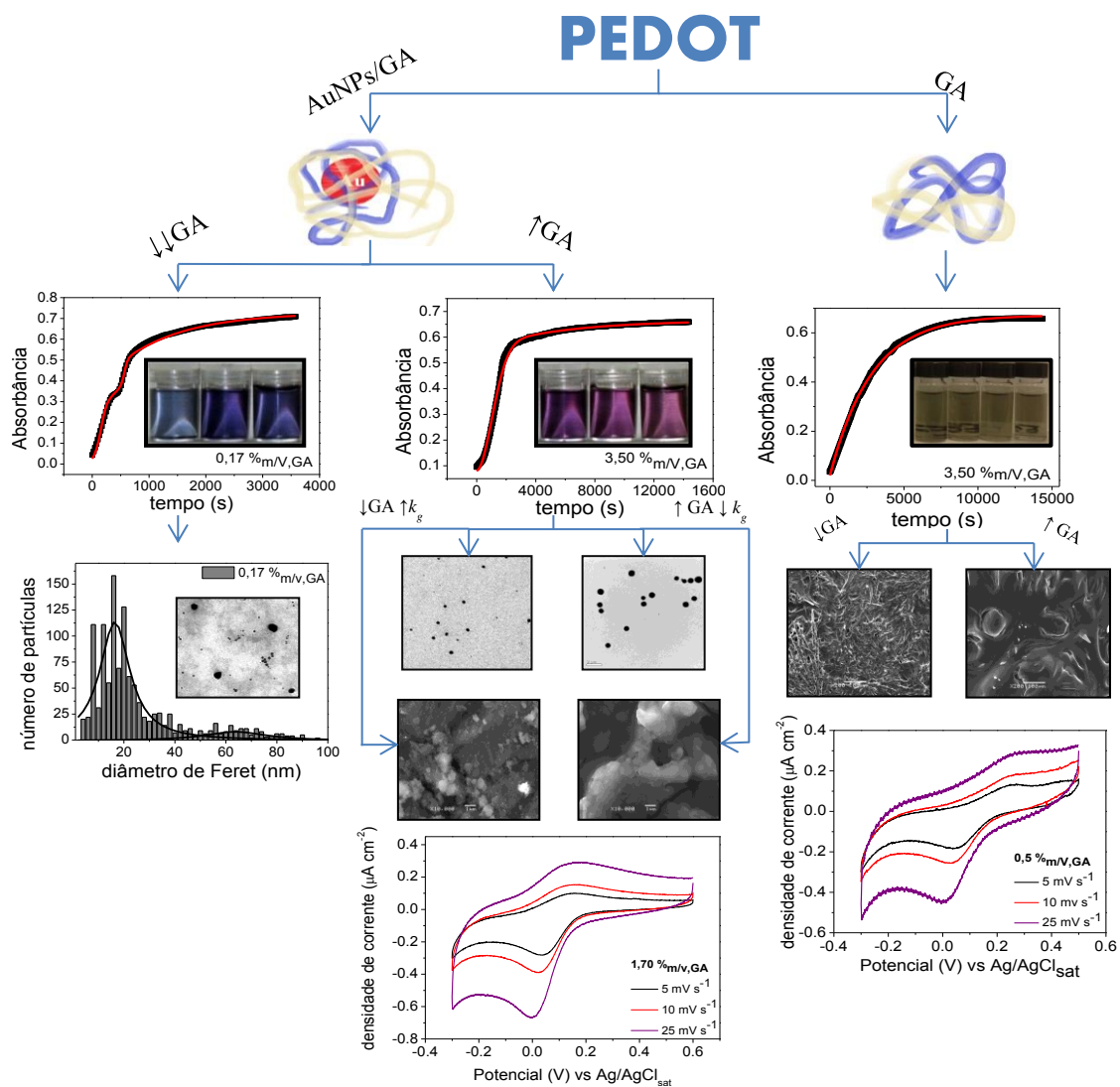


FIGURA 35 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS

REFERÊNCIAS

1. XIAO, Y.; LI, C. M. Nanocomposites: From Fabrications to Electrochemical Bioapplications. **Electroanalysis**, v.20, n.6, p.648. 2008.
2. RAJESH; AHUJA, T.; KUMAR, D. Recent progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.136, n.1, p.275. 2009.
3. MAIA, D. J.; PAOLI, M.-A. D.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. D. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v.23, n.2, p.204. 2000.
4. TERZI, F.; ZANARDI, C.; MARTINA, V.; PIGANI, L.; SEEBER, R. Electrochemical, spectroscopic and microscopic characterisation of novel poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/gold nanoparticles composite materials. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.619-620, p.75. 2008.
5. NJOKI, P. N.; LUO, J.; KAMUNDI, M. M.; LIM, S.; ZHONG, C.-J. Aggregative Growth in the Size-Controlled Growth of Monodispersed Gold Nanoparticles. **Langmuir**, v.26, n.16, p.13622. 2010.
6. MURRAY, C. B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. **Annual Review of Materials Science**, v.30, p.545. 2000.
7. KELLY, K. L.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **Journal of Physical Chemistry B**, v.107, n.3, p.668. 2003.
8. GRASSIAN, V. H. When Size Really Matters: Size-Dependent Properties and Surface Chemistry of Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Gas and Liquid Phase Environments. **Journal of Physical Chemistry C**, v.112, n.47, p.18303. 2008.
9. BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, v.105, n.4, p.1025. 2005.

10. SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(\text{CH})_x$. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v.16, p.578. 1977.
11. MAYER, A. C.; SCULLY, S. R.; HARDIN, B. E.; ROWELL, M. W.; MCGEHEE, M. D. Polymer-based solar cells. **Materials Today**, v.10, n.11, p.28. 2007.
12. SVIRSKIS, D.; TRAVAS-SEJDIC, J.; RODGERS, A.; GARG, S. Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. **Journal of Controlled Release**, v.146, n.1, p.6. 2010.
13. MORTIMER, R. J.; DYER, A. L.; REYNOLDS, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. **Displays**, v.27, n.1, p.2. 2006.
14. CASTAGNOLA, E.; ANSALDO, A.; MAGGIOLINI, E.; ANGOTZI, G. N.; SKRAP, M.; RICCI, D.; FADIGA, L. Biologically Compatible Neural Interface To Safely Couple Nanocoated Electrodes to the Surface of the Brain. **ACS Nano**, v.7, n.5, p.3887. 2013.
15. MATHIYARASU, J.; SENTHILKUMAR, S.; PHANI, K. L. N.; YEGNARAMAN, V. PEDOT-Au nanocomposite film for electrochemical sensing. **Materials Letters**, v.62, n.4-5, p.571. 2008.
16. ŁAPKOWSKI, M.; PRONÍ, A. Electrochemical oxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) — “in situ” conductivity and spectroscopic investigations. **Synthetic Metals**, v.110, n.1, p.79. 2000.
17. SILVA, J. E. P. D.; TORRESI, S. I. C. D.; TORRESI, R. M. Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: the role played by counter-ions. **Corrosion Science**, v.47, n.3, p.811. 2005.
18. ZARRAS, P.; ANDERSON, N.; WEBBER, C.; IRVIN, D. J.; IRVIN, J. A.; GUENTHNER, A.; STENGER-SMITH, J. D. Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings. **Radiation Physics and Chemistry**, v.68, n.3-4, p.387. 2003.
19. BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v.18, p.309. 1985.

20. CARLBERG, C.; CHEN, X.; INGANÄS, O. Ionic transport and electronic structure in poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Solid State Ionics**, v.85, p.73. 1996.
21. GROENENDAAL, L.; ZOTTI, G.; AUBERT, P.-H.; WAYBRIGHT, S. M.; REYNOLDS, J. R. Electrochemistry of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives. **Advanced Materials**, v.15, n.11, p.855. 2003.
22. MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. The Concept of Secondary Doping as Applied to Polyaniline. **Synthetic Metals**, v.65, p.103. 1994.
23. OUYANG, J. "Secondary doping" methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT:PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. **Displays**, v.34, p.423. 2013.
24. LEE, J. S.; CHOI, Y.-J.; WANG, S.-J.; PARK, H.-H.; PYUN, J. C. Characterization of Au-metal nanoparticle-hybridized poly (3,4-ethylenedioxythiophene) films for electrochromic devices. **Physica Status Solidi A**, v.208, n.1, p.81. 2011.
25. CROOKS, R. M.; ZHAO, M.; SUN, L.; CHECHIK, V.; YEUNG, L. K. Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis. **Accounts of Chemical Research**, v.34, n.3, p.181. 2001.
26. MAYER, A. B. R.; MARK, J. E. Poly(2-hydroxyalkyl methacrylates) as stabilizers for colloidal noble metal nanoparticles. **Polymer**, v.41, n.4, p.1627. 2000.
27. MEDINA-RAMÍREZ, I.; GONZÁLEZ-GARCÍA, M.; LIU, J. L. Nanostructure characterization of polymer stabilized gold nanoparticles and nanofilms derived from green synthesis. **Journal of Material Science**, v.44, p.6325. 2009.
28. LIA, W.; JIAB, Q. X.; WANG, H.-L. Facile synthesis of metal nanoparticles using conducting polymer colloids. **Polymer**, v.47, n.1, p.23. 2006.
29. DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chemical Reviews**, v.104, n.1, p.293. 2004.

30. LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. **International Reviews in Physical Chemistry**, v.19, p.409. 2000.
31. KUMAR, S. S.; KUMAR, C. S.; MATHIYARASU, J.; PHANI, K. L. Stabilized Gold Nanoparticles by Reduction Using 3,4-Ethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate in Aqueous Solutions: Nanocomposite Formation, Stability, and Application in Catalysis. **Langmuir**, v.23, n.6, p.3401. 2007.
32. SENA, T. K.; KHILAR, K. C. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. **Advances in Colloid Interface Science**, v.119, n.2-3, p.71. 2006.
33. DANV. GOIA, E. M. Tailoring the particle size of monodisperse colloidal gold. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.146, p.139. 1999.
34. KAMYSHNY, A.; MAGDASSI, S. Aqueous dispersions of metallic nanoparticles: preparation, stabilization and application in Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects. **Surfactant Science Series**, v.147, p.747. 2009.
35. ROQUE, A. C.; JR., O. C. W. Adsorption of Gum Arabic on Bioceramic Nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v.28, p.443. 2008.
36. CEN, L.; NEOH, K. G.; KANG, E. T. Surface Functionalization of Electrically Conductive Polypyrrole Film with Hyaluronic Acid. **Langmuir**, v.18, p.8633. 2002.
37. ASPLUND, M.; HOLST, H. V.; INGANÄS, O. Composite biomolecule/PEDOT materials for neural electrodes. **Biointerphases**, v.3, p.83. 2008.
38. ASPLUND, M.; THANING, E.; LUNDBERG, J.; SANDBERG-NORDQVIST, A. C.; KOSTYSZYN, B.; INGANÄS, O.; HOLST, H. V. Toxicity evaluation of PEDOT/biomolecular composites intended for neural communication electrodes. **Biomedical Materials**, v.4, p.045009. 2009.
39. DONG-HWAN KIM; WILER, J. A.; ANDERSON, D. J.; KIPKE, D. R.; MARTIN, D. C. Conducting polymers on hydrogel-coated neural electrode provide sensitive neural recordings in auditory cortex. **Acta Biomaterialia**, v.6, p.57. 2010.

40. LV, R.; SUN, Y.; YU, F.; ZHANG, H. Fabrication of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polysaccharide composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.124, n.1, p.855. 2012.
41. ALEMÁN, C.; TEIXEIRA-DIAS, B.; ZANUY, D.; ESTRANY, F.; ARMELIN, E.; VALLE, L. J. D. A comprehensive study of the interactions between DNA and poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Polymer**, v.50, p.1965. 2009.
42. OSMAN, M. E.; WILLIAMS, P. A.; MENZIES, A. R.; PHILLIPS, G. O. Characterization of commercial samples of gum arabic. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.41, n.1, p.71. 1993.
43. YADAV, M. P.; IGARTUBURU, J. M.; YAN, Y.; NOTHNAGEL, E. A. Chemical investigation of the structural basis of the emulsifying activity of gum arabic. **Food Hydrocolloids**, v.21, n.2, p.297. 2007.
44. VERBEKEN, D.; DIERCKX, S.; DEWETTINCK, K. Exudate gums: occurrence, production, and applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.63, n.1, p.10. 2003.
45. SIMAS, F. F.; GORIN, P. A. J.; WAGNER, R.; SASSAKI, G. L.; BONKERNER, A.; IACOMINI, M. Comparison of structure of gum exudate polysaccharides from the trunk and fruit of the peach tree (*Prunus persica*). **Carbohydrate Polymers**, v.71, n.2, p.218. 2008.
46. GREIN, A.; SILVA, B. C. D.; WENDEL, C. F.; TISCHER, C. A.; SIERAKOWSKI, M. R.; MOURA, A. B. D.; IACOMINI, M.; GORIN, P. A. J.; SIMAS-TOSIN, F. F.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C. Structural characterization and emulsifying properties of polysaccharides of *Acacia mearnsii* de Wild gum. **Carbohydrate Polymers**, v.92, n.1, p.312. 2013.
47. PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Handbook of Hydrocolloids**. Cambridge: CRC Press. 2000. p.
48. KATTUMURI, V.; KATTI, K.; BHASKARAN, S.; BOOTE, E. J.; CASTEEL, S. W.; FENT, G. M.; ROBERTSON, D. J.; CHANDRASEKHAR, M.; KANNAN, R.; KATTI, K. V. Gum Arabic as a Phytochemical Construct for the Stabilization of Gold Nanoparticles: In Vivo Pharmacokinetics and X-ray-Contrast-Imaging Studies. **Small Journal**, v.3, p.333. 2007.
49. FINKENSTADT, V. L. Natural polysaccharides as electroactive polymers. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.67, n.6, p.735. 2005.

50. GILS, P. S.; RAY, D.; SAHOO, P. K. Designing of silver nanoparticles in gum arabic based semi-IPN hydrogel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.46, n.2, p.237. 2010.
51. PARK, C.; LIM, K. H.; KWON, D.; YOON, T. H. Biocompatible Quantum Dot Nanocolloids Stabilized by Gum Arabic. **Bulletin of Korean Chemical Society**, v.29, n.6, p.1277. 2008.
52. EULISS, L. E.; DUPONT, J. A.; GRATTON, S.; DESIMONE, J. Imparting size, shape, and composition control of materials for nanomedicine. **Chemical Society Reviews**, v.35, n.11, p.1095. 2006.
53. HIGGINS, T. M.; MOULTON, S. E.; GILMORE, K. J.; WALLACE, G. G.; PANHUIS, M. I. H. Gellan gum doped polypyrrole neural prosthetic electrode coatings. **Soft Matter**, v.7, n.10, p.4690. 2011.
54. DEVI, D. K.; PRATAP, S. V.; HARITHA, R.; SIVUDU, K. S.; RADHIKA, P.; SREEDHAR, B. Gum acacia as a facile reducing, stabilizing, and templating agent for palladium nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v.121, n.3, p.1765. 2011.
55. WU, C.-C.; CHEN, D.-H. Facile green synthesis of gold nanoparticles with gum arabic as a stabilizing agent and reducing agent. **Gold Bulletin**, v.43, p.234. 2010.
56. BARROS, H. R. **Aplicação de goma arábica na estabilização e no controle de tamanho de nanopartículas de ouro em meio aquoso**. Departamento de Química, UFPR, Curitiba, 2014. p.
57. LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. **Journal of Physical Chemistry B**, v.103, p.8410. 1999.
58. ULLAH, M. H.; HOSSAIN, T.; HA, C.-S. Kinetic studies on water-soluble gold nanoparticles coordinated to poly(vinylpyrrolidone): isotropic to anisotropic transformation and morphology. **Journal of Materials Science**, v.46, p.6988. 2011.
59. WU, C.-G.; CHIEN, L.-N. The π - π interaction induced secondary doping in conducting poly-3-alkylthiophenes. **Synthetic Metals**, v.110, p.251. 2000.

60. SAKMECHE, N.; AARON, J. J.; FALL, M.; AEIYACH, S.; JOUINI, M.; LACROIX, J. C.; LACAZE, P. C. Anionic micelles; a new aqueous medium for electropolymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films on Pt electrodes. **Chemical Communications**, v.24, p.2723. 1996.
61. TAMBURRI, E.; SARTI, S.; ORLANDUCCI, S.; TERRANOVA, M. L.; ROSSI, M. Study of PEDOT conductive polymer films by admittance measurements. **Materials Chemistry and Physics**, v.125, n.3, p.397. 2011.
62. STAVYTSKA-BARBA, M.; KELLEY, A. M. Surface-Enhanced Raman Study of the Interaction of PEDOT:PSS with Plasmonically Active Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v.114, p.6822. 2010.
63. CHIU, W. W.; TRAVAS-SEJDIC, J.; COONEY, R. P.; BOWMAKER, G. A. Studies of dopant effects in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) using Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.37, p.1354. 2006.
64. GARREAU, S.; LOUARN, G.; BUISSON, J. P.; FROYER, G.; LEFRANT, S. In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene (PEDT)). **Macromolecules**, v.32, p.6807. 1999.
65. TRAN-VAN, F.; GARREAU, S.; LOUARN, G.; FROYER, G.; CHEVROT, G. A fully undoped oligo(3,4-ethylenedioxythiophene): spectroscopic properties. **Synthetic Metals**, v.119, p.381. 2001.
66. AHONEN, H. J.; LUKKARI, J.; KANKARE, J. n- and p-Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Two Electronically Conducting States of the Polymer. **Macromolecules**, v.33, p.6787. 2000.
67. CHIU, W. W.; JADRANKA TRAVAS-SEJDIC; RALPH P. COONEY; BOWMAKER, G. A. Spectroscopic and conductivity studies of doping in chemically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Synthetic Metals**, v.155, p.80. 2005.
68. HONG, J.-Y.; HUH, S. Facile preparation of SERS-active nanostructured Au spheres by simple reduction of AuCl₄⁻ ions with EDOT. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.418, p.360. 2014.
69. CHUANG, H.-J.; CHEN, H.-L.; HUANG, B.-H.; TSAI, T.-E.; HUANG, P.-L.; LIAO, T.-T.; LIN, C.-C. Efficient zinc initiators supported by NNO-tridentate ketiminato ligands for cyclic esters polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.51, n.5, p.1185. 2013.

70. MATYJASZEWSKI, K.; PATTEN, T. E.; XIA, J. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. **Journal of the American Chemical Society**, v.119, n.4, p.674. 1997.

71. SHISHOV, M. A.; MOSHNIKOV, V. A.; SAPURINA, I. Y. Self-organization of polyaniline during oxidative polymerization: formation of granular structure. **Chemical Papers**, v.67, n.8, p.909. 2013.

72. SABIR, T. S.; YAN, D.; MILLIGAN, J. R.; ARUNI, A. W.; NICK, K. E.; RAMON, R. H.; HUGHES, J. A.; CHEN, Q.; KURTI, R. S.; PERRY, C. C. Kinetics of Gold Nanoparticle Formation Facilitated by Triblock Copolymers. **Journal of Physical Chemistry C**, v.116, n.7, p.4431. 2012.

73. SHIELDS, S. P.; RICHARDS, V. N.; BUHRO, W. E. Nucleation Control of Size and Dispersity in Aggregative Nanoparticle Growth. A Study of the Coarsening Kinetics of Thiolate-Capped Gold Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v.22, n.10, p.3212. 2010.

74. RUITENBERG, G.; PETFORD-LONG, A. K.; DOOLE, R. C. Determination of the isothermal nucleation and growth parameters for the crystallization of thin $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films. **Journal of Applied Physics**, v.92, n.6, p.3116 2002.

75. AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **Journal of Chemical Physics**, v.7, p.1103. 1939.

76. AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. **Journal of Chemical Physics**, v.8, p.212. 1940.

77. AVRAMI, M. Granulation, Phase Change and Microstructure Kinetics of Phase Change. III **Journal of Chemical Physics**, v.9, p.177. 1941.

78. HORVATH, H. Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v.110, p.787. 2009.

79. WANG, Y.-C.; GUNASEKARAN, S. Spectroscopic and microscopic investigation of gold nanoparticle nucleation and growth mechanisms using gelatin as a stabilizer. **Journal of Nanoparticle Research**, v.14, p.1200. 2012.

80. MATIJEVI, E.; GOIA, D. Formation Mechanisms of Uniform Colloid Particles. **Croatica Chemica Acta**, v.80, p.485. 2007.
81. LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v.72, p.4847. 1950.
82. DESTRÉE, C.; DEBUIGNE, F.; JEUNIEAU, L.; NAGY, J. B. Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.123-126, p.353. 2006.
83. HUSSAIN, J. I.; TALIB, A.; KUMAR, S.; AL-THABAITI, S. A.; HASHMI, A. A.; KHAN, Z. Time dependence of nucleation and growth of silver nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.381, p.23. 2011.
84. ORIANI, R. A. Ostwald ripening of precipitates in solid matrices **Acta Metallurgica**, v.12, p.1399. 1964.
85. SARDAR, R.; SHUMAKER-PARRY, J. S. Spectroscopic and Microscopic Investigation of Gold Nanoparticle Formation: Ligand and Temperature Effects on Rate and Particle Size. **Journal of the American Chemical Society**, v.133, n.21, p.8179. 2011.
86. WANG, Y.; ZEIRI, O.; NEYMAN, A.; STELLACCI, F.; WEINSTOCK, I. A. Nucleation and Island Growth of Alkanethiolate Ligand Domains on Gold Nanoparticles. **ACS Nano**, v.6, n.1, p.629. 2012.
87. RENARD, D.; LAVENANT-GOURGEON, L.; RALET, M.-C.; SANCHEZ, C. Acacia senegal Gum: Continuum of Molecular Species Differing by Their Protein to Sugar Ratio, Molecular Weight, and Charges. **Biomacromolecules**, v.7, p.2637. 2006.
88. ZAKARIA, H. M.; SHAH, A.; KONIECZNY, M.; HOFFMANN, J. A.; NIJDAM, A. J.; REEVES, M. E. Small Molecule- and Amino Acid-Induced Aggregation of Gold Nanoparticles. **Langmuir**, v.29, p.7661. 2013.
89. MEYER, P. S. Bi-logistic Growth. **Technological Forecasting and Social Change**, v.47, p.89. 1994.

90. MEYER, P. S.; YUNG, J. W.; AUSUBEL, J. H. A Primer on Logistic Growth and Substitution. **Technological Forecasting and Social Change**, v.61, p.247. 1999.
91. RICHARDS, V. N.; RATH, N. P.; BUHRO, W. E. Pathway from a Molecular Precursor to Silver Nanoparticles: The Prominent Role of Aggregative Growth. **Chemistry of Materials**, v.22, n.11, p.3556. 2010.
92. TADA, K.; ONODA, M. Uniform film of conjugated polymer for light-emitting device by electrophoretic deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.41, p.032001. 2008.
93. NOËL, V.; RANDRIAMAHAZAKA, H.; CHEVROT, C. Cyclic voltammetric studies of the relaxation processes during the oxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in propylene carbonate solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.542, p.33. 2003.
94. MABBOTT, G. A. An Introduction to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v.60, n.9, p.697. 1983.
95. HASS, R.; GARCIA-CANADAS, J.; GARCIA-BELMONTE, G. Electrochemical impedance analysis of the redox switching hysteresis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.577, n.1, p.99. 2005.
96. GHOSH, S.; INGANAS, O. Nano-structured conducting polymer network based on PEDOT-PSS. **Synthetic Metals**, v.121, n.1-3, p.1321. 2001.
97. TAYLOR, D. M.; MILLS, C. A. Memory effect in the current-voltage characteristic of a low-band gap conjugated polymer. **Journal of Applied Physics**, v.90, n.1, p.306. 2001.

ANEXOS

ANEXO 1 - DISPERSÕES DO COMPÓSITO PEDOT-AuNPs-GA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GA EM QUE SE OBSERVA A FORMAÇÃO DE PRECIPITADO ABAIXO DE 0,05 %_{MV,GA}

5,00 %_{m/v} \longrightarrow 0,02 %_{m/v}

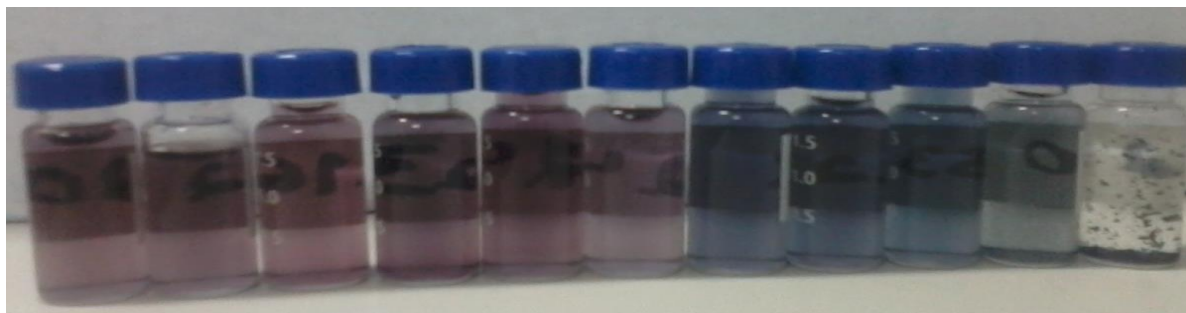


FIGURA 1 - SÍNTESE DOS COMPÓSITOS PEDOT-AuNPs/GA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GA

ANEXO 2 - COMPOSIÇÃO MONOSSACARÍDICA E PROTEICA DA GA

A composição monossacarídica da goma arábica comercial utilizada no projeto foi caracterizada por Grein *et al* (2013) utilizando um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS). O percentual de proteínas e ácidos urônicos das amostras foi determinado de acordo com os métodos da literatura (HARTREE, 1972; FILISETTI-COZZI e CARPITA, 1991; TOSIN-SIMAS *et al*, 2008).

A fração polissacarídica da amostra contém 95% do total de açúcar e é composta por ramnose (RHA), arabinose (ARA), galactose (GAL) e ácidos urônicos, como apresentado na TABELA 1.

TABELA 1. COMPOSIÇÃO MONOSSACARÍDICA E TEOR PROTÉICO DA GOMA ARÁBICA COMERCIAL

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO MONOSSACARÍDICA (%)				AÇÚCAR TOTAL (%)	PROTEÍNA ^b (%)
	RHA	ARA	GAL	ÁCIDO URÔNICO ^a		
GAC	13	31	39	17	95	4

^a Dosado pelo método colorimétrico de Filisetti-Cozzi e Carpita, 1991.

^b Dosado pelo método colorimétrico de Hartree, 1972.

ANEXO 3 – APROVEITAMENTO ACADÊMICO

3.1 RELAÇÃO DE DISCIPLINAS CURSADAS E CONCLUÍDAS

Código	Nome da disciplina	Créditos	Conceito
CQ792	Seminários A	2	A
CQ793	Seminários B	2	A
CQ736	Nanoquímica e Nanomateriais	4	B
CQ736	Tópicos em Colóides e Química de Superfícies	4	B
CQ834	Introdução à Ciência de Polímeros	4	C
CQ820	Eletroquímica Avançada	4	A

3.2 PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

XI Encontro da SBPMat, Florianópolis, setembro de 2012.

1º Congresso Internacional de Inovação e Sustentabilidade, São Paulo, agosto de 2013

3.3 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

ROCHA, I., CARNEIRO, E., RIEGEL-VIDOTTI, I. C., VIDOTTI, M. Synthesis and characterization of Au/PEDOT composites stabilized by acacia gum. **XI Encontro da SBPMat**, 2012, Florianópolis.

3.4 ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS

LUCHT, E; ROCHA, I; ORTH, E S; RIEGEL-VIDOTTI, I C; VIDOTTI, M. The effect of the natural polymer gum Arabic on the synthesis of aqueous dispersible PEDOT composites. **Materials Letters**, v.149, p.116. 2015.

ROCHA, I; LUCHT, E; RIEGEL-VIDOTTI, I C; VIDOTTI, M; ORTH, E S. A Kinetic Approach to Elucidate Size Controllable Features in Nanocomposites of Gold Nanoparticles and PEDOT in Aqueous Dispersion Stabilized by Gum Acacia. **Journal of Physical Chemistry C**, v.118, p.25756. 2014.

QUINTANILHA, R C; ROCHA, I; VICHESSI, R B; LUCHT, E; NAIDEK, K; WINNISCHOFER, H; VIDOTTI, M. Electrochromism: Basis and Application of Nanomaterials in Development of High Performance Electrodes. **Química Nova**, v.37, p.677. 2014.

3.5 CAPÍTULO DE LIVRO

VICHESSI, R B; ROCHA, I; QUINTANILHA, R C; VIDOTTI, M. A utilização de materiais nanoestruturados em eletrodos eletrocromicos. **Química Supramolecular e Nanotecnologia**. 1ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 2014, p. 355-378