

POLIANILINA POLIMERIZADA *IN SITU* COMO PLATAFORMA FLEXÍVEL E DESCARTÁVEL PARA DETECÇÃO DE AMÔNIA

Rafaela. S. Andre^{1,2,3}, Jun Chen⁴, Dongwook Kwak⁵, Daniel S. Correa^{2,3}, Luiz H. C. Mattoso^{2,3} and Yu Lei¹

¹Departamento de Engenharia Química e Biomolecular, Universidade de Connecticut, CT, USA.

²Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) - Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

³Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP

⁴Departamento de Engenharia Biomédica, Universidade de Connecticut, CT, USA

⁵Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade de Connecticut, CT, USA

Classificação: Desenvolvimento de sensores e biossensores nanoestruturados.

Resumo

Amônia é um gás encontrado em ambientes como granjas de frango e áreas de confinamento de gado. Resultante da decomposição de compostos nitrogenados, em altas concentrações a amônia é prejudicial ao crescimento dos animais e à produção resultando em prejuízo para o produtor. Neste trabalho, foi desenvolvido um dispositivo flexível e descartável à base de papel com *coating* de polianilina com ótimo desempenho para detecção de baixas concentrações de amônia em temperatura ambiente. O dispositivo apresentou limite de detecção de 125 ppb e sensibilidade de 0,97% por ppm de amônia, características que aliadas ao baixo custo do dispositivo, indicam o seu alto potencial para monitoramento de emissão de amônia.

Palavras-chave: Polianilina; Polimerização *in situ*; Dispositivo flexível; Descartável; Sensor de amônia.

POLYANILINE *IN SITU* POLYMERIZED AS FLEXIBLE AND DISPOSEABLE SENSOR FOR AMMONIA DETECTION

Abstract

Ammonia is a gas found in environments such as chicken farms and livestock confinement areas. Resulting from nitrogenated compounds decomposition, ammonia emission can reach toxic concentrations, leading to problems in poultry growth and money loss to the farmer. Here, it was developed a flexible and disposable paper based device coated with polyaniline, which showed an outstanding performance as ammonia sensor, capable of detecting low concentrations of ammonia at room temperature. The device showed a detection limit of 125 ppb and a sensitivity of 0.97% per ppm of ammonia, characteristics that, along with the low cost, indicate its high potential for ammonia emission monitoring.

Keywords: Polyaniline; *In situ* polymerization; Flexible device; Disposable device; Ammonia sensor.

Publicações relacionadas: Andre, Rafaela. S. et al. A flexible and disposable poly(sodium 4-styrenesulfonate)/ polyaniline coated glass microfiber paper for sensitive and selective detection of ammonia at room temperature. *Synthetic Metals*, v. 233, p. 22–27, nov. 2017.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa atualmente a terceira colocação mundial na produção de aves de corte, o que representa uma parcela muito significativa da economia. Assim, é de grande interesse o controle e o monitoramento da qualidade dos ambientes para criação e engorda das aves, principalmente com relação à emissão de amônia. Esta amônia é proveniente da decomposição de compostos nitrogenados provenientes dos dejetos animais e pode prejudicar o crescimento das aves ou ainda levar a morte

dependendo da concentração. Atualmente, as práticas gerais para controlar os níveis de amônia nas granjas de frango incluem boa limpeza doméstica, gerenciamento de lixo e sistemas contínuos de ventilação (ZHAO et al., 2015). Assim, é de grande interesse o desenvolvimento de sensores de baixo custo, sensíveis e seletivos, para monitorar a concentração de amônia, maximizando assim a eficiência das práticas acima mencionadas no controle do nível de amônia nas granjas de frango.

Ao longo dos últimos anos, vários sensores de amônia foram desenvolvidos (CHRISTIE et al., 2003; LI et al., 2011; KUMAR et al., 2014). Uma ampla variedade de materiais funcionais tem sido empregada como plataformas de detecção de NH_3 incluindo óxidos inorgânicos, nanotubos de carbono, polímeros condutores e materiais compósitos (GHOSH et al., 2015; BOZETINE et al., 2016; GUO et al., 2016; ANDRE et al., 2017b; LUO et al., 2017). A polianilina (PANI) é um polímero condutor largamente empregado em plataformas sensoriais, geralmente aliada a eletrodos interdigitados, produzidas por rota simples e econômica, com boa flexibilidade mecânica apresentando potencial para a detecção de baixas concentrações de amônia a temperatura ambiente (BASAK et al., 2013; XU et al., 2013; ZHANG et al., 2014).

Neste trabalho, um substrato de papel a base de microfibras de vidro (GFP) foi empregado como suporte para preparar um sensor flexível, descartável e de baixo custo para detecção de NH_3 a temperatura ambiente. O substrato foi revestido com PANI, polimerizada *in situ* a partir do monômero anilina, e poliestireno sulfonato de sódio (PSS). O recobrimento polimérico foi caracterizado por diferentes técnicas, incluindo medidas de condutividade, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). A plataforma GFP@PSS/PANI foi então empregada para fabricação de um sensor do tipo resistivo para monitoramento e detecção de NH_3 . Após a exposição à amônia, o sensor desenvolvido mostrou baixos tempos de resposta, alta sensibilidade, reversibilidade e com boa seletividade quando testado para outros interferentes comuns em granja de frango, como dióxido de nitrogênio e monóxido de carbono. Por fim, foi proposto um mecanismo de detecção para ilustrar o excelente desempenho da plataforma otimizada GFP@PSS/PANI.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As plataformas flexíveis foram fabricadas a partir da técnica de *drop-casting* seguida por um processo de polimerização *in situ* da PANI. O papel de fibra de vidro (Whatman™ 934-AH™) foi adquirido da GE Healthcare Bio-Sciences Corp. A anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 99,5%), persulfato de amônia (APS - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99,99%) e o poliestireno sulfonato de sódio (PSS - $M_w \sim 1,000,000$) foram comprados da Sigma Aldrich.

Os dispositivos foram preparados a partir de uma solução $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ de anilina, $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de APS e uma $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PSS. Em seguida, as três soluções foram adicionadas ao substrato GFP em diferentes sequências para preparar diferentes dispositivos sensores. Essa variação da ordem de adição foi empregada para comparar o desempenho de cada camada para detecção de amônia gasosa e assim otimizar o procedimento de fabricação. O volume de solução de PSS, anilina e APS adicionados foi de 50 mL cada. Os dispositivos foram secos sob condições ambientais durante 12 horas.

Para confirmar o recobrimento do substrato de papel com PANI e PSS as amostras foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando-se um espectrômetro Nicolet Magna-IR 560. A homogeneidade da superfície e a uniformidade do revestimento polimérico foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (JEOL 6335F) (MEV-FEG). A resposta do sensor (variação da corrente) foi monitorada continuamente usando um analisador de impedância eletroquímica modelo CHI 660D (CH Instruments Inc., EUA). A corrente do sensor foi medida continuamente durante os diversos ciclos de fluxo de gás. A resistência elétrica do sensor foi calculada pela aplicação da Lei de Ohm ($R = V/I$) e a variação de resistência observada poderia estar diretamente relacionada à concentração de amônia e normalizada como $\Delta R / R_0\% = [(R_0 - R_g) / R_g] \times 100\%$, onde R_0 é a resistência elétrica do sensor em ar sintético e R_g é a resistência medida em NH_3 .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram obtidas plataformas flexíveis e descartáveis a base de papel com *coating* de PANI e PSS. Para melhor entendimento da performance do dispositivo, a ordem das camadas de *coating* foi variada, sendo obtidas plataformas com PSS tanto sob quanto sobre a camada de PANI. A polimerização *in situ* da PANI pode ser acompanhada pela mudança de cor do substrato. No entanto, tanto o *coating* de PANI quanto o de PSS foram confirmados para todas as configurações por espectroscopia na região do infravermelho. As morfologias do papel de microfibras de vidro revestido com as diferentes camadas de polímero foram caracterizadas por MEV-FEG. Pode-se observar que o papel de microfibras de vidro é constituído por numerosas microfibras aleatoriamente orientadas com morfologia e tamanho relativamente uniformes, além disso, o revestimento sequencial de PSS e PANI não alterou a estrutura fibrosa do substrato. A amostra GFP@PSS/PANI apresentou-se altamente flexível, podendo ser dobrado em até 90° sem perda de propriedade mecânica, demonstrando sua excelente flexibilidade mecânica.

As amostras obtidas foram testadas quanto a sua sensibilidade frente a 100 ppm de amônia. As plataformas foram expostas repetidas vezes a mesma concentração de amônia para confirmar a performance. Como pode-se observar na Figura 1a, a amostra GFP@PSS/PANI foi a configuração que apresentou melhor desempenho com rápido tempo de resposta e boa reversibilidade. O ar foi escolhido como gás carregador nos experimentos para simular o ambiente real de detecção. A curva de calibração correspondente do sensor baseado em composto GFP@PSS/PANI em relação a concentração de NH₃ é apresentada na Figura 1b. A resposta apresentou boa reprodutibilidade frente a três ciclos "on-off" da mesma concentração de NH₃ com 29% de variação para apenas 10 ppm de amônia. A sensibilidade, determinada a partir da inclinação do intervalo linear, foi de 0,977% por ppm e limite de detecção de 125 ppb de amônia (S/N=3). O limite de detecção encontrado é significativamente inferior ao valor limite recomendado de 25 ppm para exposição humana. O bom desempenho e a resposta rápida podem ser atribuídos à estrutura altamente porosa e a camada de revestimento ultrafina de PSS/PANI, em que a estrutura porosa permite o acesso livre de moléculas de NH₃ ao material de detecção, enquanto a camada PSS/PANI ultrafina reduz consideravelmente a resistência à difusão.

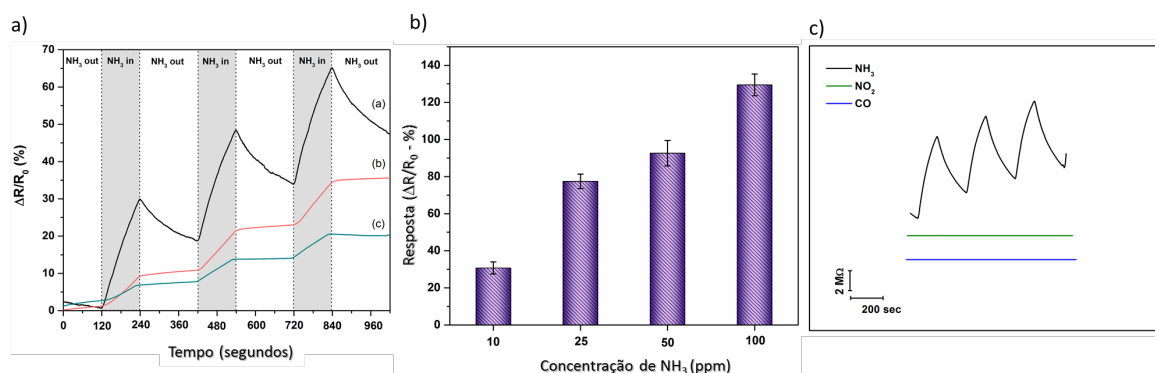


Figura 1: a) Resposta típica para as plataformas I) GFP@PSS/PANI, II) GFP@PANI/PSS e III) GFP@PANI quando expostas a 100 ppm NH₃, b) resposta da plataforma GFP@PSS/PANI para diferentes concentrações de NH₃. Figura adaptada de (ANDRE et al., 2017)

Em geral, os mecanismos de detecção de amônia indicam que a resposta é decorrente da interação entre a amônia e a camada sensível. No caso da PANI, as moléculas de NH₃ interagem com cadeias de polianilina e, assim, promovem a desdopagem das cadeias de PANI. A performance observada para a plataforma GFP@PSS/PANI podem ser atribuídas ao efeito sinérgico entre a densidade de portadores de carga na interface PSS/ PANI e a interação direta entre NH₃ e PANI.

4 CONCLUSÃO

Um dispositivo de baixo custo, flexível e descartável para monitoramento e detecção de amônia gasosa foi desenvolvido com sucesso. O sensor consiste em um papel de microfibras de vidro revestido sequencialmente com poli (4-estirenosulfonato de sódio) e polianilina através de moldagem

por gota e polimerização in situ, respectivamente. Após a exposição à amônia, o dispositivo sensor desenvolvido mostra uma resposta rápida, sensível e reversível com limite de detecção de 125 ppb ($S/N = 3$) e excelente seletividade contra outros interferentes comuns em granja de frango, como dióxido de nitrogênio e monóxido de carbono. Este estudo fornece uma plataforma simples com alta sensibilidade e com excelente desempenho para detecção e monitoramento NH_3 à temperatura ambiente, indicando o seu grande potencial para diversas aplicações.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES (99999.006608/2015-09), CNPq (402.287/2013-4; 303.796/2014-6), FAPESP, SISNANO/MCTI, FINEP e a rede de pesquisa Embrapa AgroNano.

REFERÊNCIAS

- ANDRE, R. S.; CHEN, J.; KWAK, D.; CORREA, D. S.; MATTOSO, L. H. C.; LEI, Y. A flexible and disposable poly(sodium 4-styrenesulfonate)/polyaniline coated glass microfiber paper for sensitive and selective detection of ammonia at room temperature. **Synthetic Metals**, v. 233, p. 22–27, nov. 2017.
- ANDRE, R. S.; SHIMIZU, F. M.; MIYAZAKI, C. M.; RIUL, A.; MANZANI, D.; RIBEIRO, S. J. L.; OLIVEIRA, O. N.; MATTOSO, L. H. C.; CORREA, D. S. Hybrid layer-by-layer (LbL) films of polyaniline, graphene oxide and zinc oxide to detect ammonia. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 238, p. 795–801, jan. 2017b.
- BASAK, S. P.; KANJILAL, B.; SARKAR, P.; TURNER, A. P. F. Application of electrical impedance spectroscopy and amperometry in polyaniline modified ammonia gas sensor. **Synthetic Metals**, v. 175, p. 127–133, jul. 2013.
- BOZETINE, H.; WANG, Q.; BARRAS, A.; LI, M.; HADJERSI, T.; SZUNERITS, S.; BOUKHERROUB, R. Green chemistry approach for the synthesis of ZnO-carbon dots nanocomposites with good photocatalytic properties under visible light. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 465, p. 286–294, dec. 2016.
- CHRISTIE, S.; SCORSONE, E.; PERSAUD, K.; KVASNIK, F. Remote detection of gaseous ammonia using the near infrared transmission properties of polyaniline. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 90, n. 1–3, p. 163–169, abr. 2003.
- GHOSH, R.; NAYAK, A. K.; SANTRA, S.; PRADHAN, D.; GUHA, P. K. Enhanced ammonia sensing at room temperature with reduced graphene oxide/tin oxide hybrid films. **RSC Adv.**, v. 5, n. 62, p. 50165–50173, may 2015.
- GUO, Y.; WANG, T.; CHEN, F.; SUN, X.; LI, X.; YU, Z.; WAN, P.; CHEN, X. Hierarchical graphene–polyaniline nanocomposite films for high-performance flexible electronic gas sensors. **Nanoscale**, v. 8, n. 23, p. 12073–12080, jan. 2016.
- KUMAR, N.; SRIVASTAVA, a K.; NATH, R.; GUPTA, B. K.; VARMA, G. D. Probing the highly efficient room temperature ammonia gas sensing properties of a luminescent ZnO nanowire array prepared via an AAO-assisted template route. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 15, p. 5713, jun. 2014.
- LI, C.; SOLOMON, V. C.; DURIS, P. D.; WANG, L.; WANG, L. Synthesis and characterization of ZnO-In₂O₃ junction structure. **Materials Letters**, v. 65, n. 1, p. 113–115, jan. 2011.
- LUO, C. S.; WAN, P.; YANG, H.; SHAH, S. A. A.; CHEN, X. Healable Transparent Electronic Devices. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 23, p. 1606339, jun. 2017.
- XU, D.-M.; GUAN, M.-Y.; XU, Q.-H.; GUO, Y. Multilayer films of layered double hydroxide/polyaniline and their ammonia sensing behavior. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, p. 64–70, nov. 2013.
- ZHANG, Y.; KIM, J. J.; CHEN, D.; TULLER, H. L.; RUTLEDGE, G. C. Electrospun Polyaniline Fibers as Highly Sensitive Room Temperature Chemiresistive Sensors for Ammonia and Nitrogen Dioxide Gases. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 25, p. 4005–4014, jul. 2014.
- ZHAO, Y.; SHEPHERD, T. A.; LI, H.; XIN, H. Environmental assessment of three egg production systems— Part I: Monitoring system and indoor air quality. **Poultry Science**, v. 94, n. 3, p. 518–533, mar. 2015.