



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS
MESTRADO ACADÊMICO EM CIÊNCIAS NATURAIS

GABRIELLE ALBUQUERQUE FREIRE

COMPÓSITO ELETROSSINTETIZADO DE POLIANILINA E GOMA
ARÁBICA PARA DETECÇÃO COLORIMÉTRICA DE VAPOR DE AMÔNIA

FORTALEZA – CEARÁ

2021

GABRIELLE ALBUQUERQUE FREIRE

COMPÓSITO ELETROSSINTETIZADO DE POLIANILINA E GOMA ARÁBICA
PARA DETECÇÃO COLORIMÉTRICA DE VAPOR DE AMÔNIA

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Ciências Naturais do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Ciências Naturais. Área de Concentração: Recursos Naturais.

Orientadora: Prof^a. Dra. Roselayne Ferro Furtado.

FORTALEZA – CEARÁ

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Estadual do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Freire, Gabrielle Albuquerque.

Compósito eletrossintetizado de polianilina e goma arábica para detecção colorimétrica de vapor de amônia [recurso eletrônico] / Gabrielle Albuquerque Freire. - 2021

Um arquivo no formato PDF do trabalho acadêmico com 71 folhas.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia, Mestrado Acadêmico em Ciências Naturais, Fortaleza, 2021.

Área de concentração: Aproveitamento.

Orientação: Prof.^a Dra. Roselayne Ferro Furtado.

Coorientação: Prof. Dr. Carlucio Roberto Alves.

1. PAni. 2. Polissacarídeo. 3. Síntese eletroquímica. 4. Compósito. 5. Amônia. I. Título.

GABRIELLE ALBUQUERQUE FREIRE

COMPÓSITO ELETROSSINTETIZADO DE POLIANILINA E GOMA ARÁBICA
PARA DETECÇÃO COLORIMÉTRICA DE VAPOR DE AMÔNIA

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Ciências Naturais do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Ciências Naturais. Área de Concentração: Recursos Naturais.

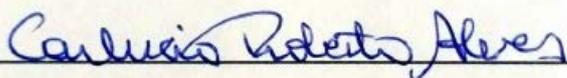
Aprovado em: 30 de julho de 2021.

BANCA EXAMINADORA



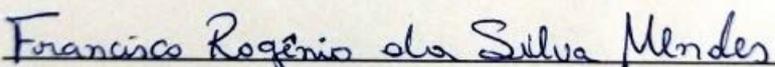
Dr^a. Roselayne Ferro Furtado (Orientadora)

EMBRAPA Agroindústria Tropical



Prof. Dr. Carlucio Roberto Alves (Examinador)

Universidade Estadual do Ceará - UECE



Prof. Dr. Francisco Rogênio da Silva Mendes (Examinador)

Universidade Estadual do Ceará (UECE – FACEDI)

Aos meus pais, Nilton Rocha e Katia Danielle, por terem me ensinado o valor do caráter e do trabalho. E por sempre acreditarem em mim.

E a todos os pesquisadores e cientistas que com toda dificuldade puderam nos proporcionar uma dose de esperança.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da minha vida e por ter me dado forças nos momentos mais difíceis. E ter colocado pessoas incríveis durante todo o processo.

A minha família, principalmente aos meus pais, por sempre me apoiarem, acreditarem e me derem todo suporte emocional para não desistir, principalmente neste período de pandemia.

Agradeço a minha orientadora, Dra. Roselayne Ferro Furtado, pela paciência, tranquilidade, por sempre me compreender e ajudar nos momentos conturbados.

Ao Prof. Dr. Carlucio Roberto Alves pelo auxílio e colaboração durante todo o processo do trabalho.

Ao Dr. Rogênio Mendes, por aceitar fazer parte deste momento e pela amizade.

Aos amigos que fiz no laboratório de embalagens, Maryana, Nyanne, Nádyá, Marília, Leônia, Joana, Luana Guabiraba, Ruan, Andrêssa, Willian, Sâmara, Sádwa. As pesquisadoras Dra. Selene Benevides e Dra. Socorro Bastos por todo apoio e incentivo. Em especial a Luana Carvalho por sempre me aconselhar e ser firme nas palavras e a Rachel Menezes por me tranquilizar, acreditar em mim e me apoiar durante os experimentos na UECE.

Ao Dr. e amigo Kelvi Wilson, por sempre estar ao meu lado, por ser a palavra de apoio, amizade sincera e por sempre me motivar.

A Dra. Ronielle Felix por ter sido a luz e norte na minha pesquisa, obrigada amiga por me trazer clareza e me dar apoio.

Aos meus alunos, ex-alunos, de forma especial a Kananda e Ingrid, hoje minhas amigas. E aos meus colegas de trabalho por sempre me incentivarem.

Agradeço as minhas amigas, presentes do trabalho, Jane Eyre e Mônica Praxedes por sempre me ouvirem. Vocês são essenciais na minha vida.

Aos meus amigos que foram além de colegas de faculdade, Rayssa, Thais, Amanda Lima, Amanda Carolin, Rebeca, Matheus, Italo, Bruno, João Victor, por fazerem parte da minha vida e dividirem momentos lindos e incríveis.

A Nádia Portela e Stephany Swellen por dividirem momentos incríveis desde a graduação até o mestrado. Vocês foram o meu apoio e incentivo diário.

A minha amiga Andreza Soares, meu primeiro presente da faculdade. Obrigada pela nossa amizade sincera, que mesmo longe, sempre se faz presente.

Aos meus outros amigos que compreenderam a minha ausência em diversos momentos e entenderam os meus não. Amo vocês.

A Universidade Estadual do Ceará (UECE) por me proporcionar tanta aprendizagem e momentos únicos. Obrigada a todos os seguranças pela proteção nos dias intensos do laboratório, principalmente durante a pandemia. Tenho muito orgulho em fazer parte desta Universidade.

A Embrapa Agroindústria tropical por me acolher e permitir conhecer pessoas incríveis e oferecer experiências únicas.

Por fim, a mim mesma, que mesmo com todos os obstáculos, correria, trabalho, incertezas e insegurança, não desistiu, porque o desejo em ser mestra é maior que o medo de não conseguir.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”.
(Simone de Beauvoir)

RESUMO

A polianilina (PAni) é um polímero condutor com propriedades colorimétricas, a qual pode ser combinada a biopolímeros para funcionalizar e/ou formar novos materiais compósitos. Tais materiais podem ser utilizados na identificação de analitos de interesse para a indústria, na área de sensor/indicador colorimétrico. O presente estudo, objetivou desenvolver um filme de PAni e goma arábica (GA), por via eletroquímica, a fim de avaliar o uso potencial como sensor colorimétrico para vapor de amônia (NH_3). O compósito PAni/GA foi preparado por polimerização eletroquímica através da técnica de voltametria cíclica em superfície de ouro em meio ácido (HCl), em diferentes concentrações de GA (10, 20, 30, 40 e 50% m/v) para formação dos filmes. O número de varreduras e faixas de potenciais para formação do filme foram analisadas, obtendo-se a melhor resposta de amplitude de corrente com 5 ciclos de varredura na faixa de potencial de -0,2 a 1,2 V. A estabilidade dos filmes foram avaliadas em meio ácido (HCl 0,1 mol L⁻¹) após 25 ciclos de varredura. O estudo de pH demonstrou que o meio ácido (pH 0,0), maior é a densidade da corrente. Dessa forma, a velocidade de 10 mV s⁻¹ favoreceu a formação e estruturação do filme de característica semi-reversível. A simulação de aplicação do compósito, foi realizada pela exposição do filme à vapor NH_3 em diferentes concentrações (50; 25; 12,5; 6,25; 3,125 mmol L⁻¹) de NH_4OH e avaliação na variação na coloração. Os filmes apresentaram respostas positivas às concentrações utilizadas quanto à mudança na coloração. Os espectros de infravermelho FTIR indicaram interação entre PAni e GA, relacionadas às ligações de hidrogênio. Dessa forma, os compósitos PAni/GA demonstram ser uma ferramenta promissora para utilização em sensores colorimétricos para detecção de NH_3 como uma ferramenta de análise rápida, com destaque para a formulação PAni/GA-20.

Palavras-chave: PAni. Polissacarídeo. Síntese eletroquímica. Compósito. Amônia.

ABSTRACT

Polyaniline (PAni) is a conductive polymer with halochromic properties that can be combined with biopolymers to form new composite materials. These materials can have new characteristics and be used in the identification of analytes of interest to the industry, enabling the formation of a colorimetric sensor/indicator. The present study aimed to develop a film of PAni and gum arabic (GA) by electrochemical method to evaluate the potential use as a colorimetric sensor of ammonia vapor (NH₃). The PAni/GA composite was prepared by electrochemical polymerization using the technique of cyclic voltammetry on a gold surface in an acidic medium (HCl). Different concentrations of GA (10, 20, 30, 40, and 50% m/v) were used for film formation. The concentration of 20% GA showed the best results in preliminary tests. The number of scans and potential ranges for film formation was analyzed, obtaining the best current amplitude response with 5 scan cycles in the potential range from -0.2 to 1.2 V. The stability of the film was evaluated in an acidic medium (HCl 0.1 mol L⁻¹) after 25 scanning cycles. The pH study showed that the more acidic the medium (pH 0.0), the greater the current density, and it was possible to observe that the speed of 10 mV s⁻¹ favored the formation and structuring of the film with an almost-reversible characteristic. For the application of the composite, it was exposed to ammonia vapor at different concentrations (50; 25; 12.5; 6.25; 3.125 mmol L⁻¹) of NH₄OH and the color variation was evaluated using a digital colorimeter the responsive film the concentrations used. FTIR analyzes indicated interaction between PAni and GA, these interactions being related to hydrogen bonds. The morphology of the films was observed through SEM and the presence of cracks in its structure can favor the entry of gases. Thus, the PAni/GA composites prove to be a promising tool for use in colorimetric sensors for NH₃ detection as a rapid analysis tool.

Keywords: PAni. Polysaccharide. Electrochemical synthesis. Composite. Ammonia

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Escala de condutividade onde se compara os valores apresentados para polímeros condutores e materiais isolantes, semicondutores e condutores tradicionais.....	15
Figura 2 -	Representação de estrutura de polímeros condutores intrínsecos (a), (i) polipirrol e (ii) polianilina; extrínsecos (b), estrutura típica do negro de fumo (b).....	17
Figura 3 -	Representação de estruturas químicas da PAni em diferentes estados oxidativos.....	19
Figura 4 -	Representação do mecanismo da reversibilidade e sensibilidade da PAni em interação com o gás amônia.....	20
Figura 5 -	Representação de estrutura química da Goma arábica.....	23
Figura 6 -	Representação de voltamograma cíclico para um sistema reversível.....	26
Figura 7 -	Imagem do (a) - sistema eletroquímico utilizado para a realização das medidas - (b) - Célula eletroquímica convencional com 3 eletrodos.....	29
Figura 8 -	Imagem do eletrodo impresso de ouro descartável.....	30
Figura 9 -	Imagem dos eletrodos de ouro utilizados para montagem e caracterização do indicador colorimétrico: eletrodo impresso (a) e eletrodo convencional (b).....	30
Figura 10 -	Esquema demonstrativo para a detecção da amônia.....	32
Figura 11 -	Imagem da modificação realizada em superfície de ouro com filme de PAni eletrodepositada (10 mV s^{-1} , após 10^0 ciclo de varredura cíclica).....	36
Figura 12 -	Voltamogramas cíclicos de síntese do composto PAni/GA em meio ácido, com janela de potencial de -0,2 a 1,2 V, 10 mV s^{-1} com diferentes concentrações de GA.....	37

Figura 13 – Voltamogramas do crescimento do compósito PAni/GA em faixa de potencial de -0,2 a 1,2 V a 10 mV s⁻¹ (a). Representação ilustrativa da cor do compósito antes e após a presença de gás de amônia (b).....	39
Figura 14 – Voltamogramas de^o 1 ao 5^o ciclo do compósito PAni/GA em janela de potencial de -0,2 a 1,2 V a 10mV s⁻¹.....	39
Figura 15 – Voltamogramas da síntese do compósito PAni/GA em diferentes janelas de potenciais (a. -0,2 a 1,4 V; b. -0,2 a 1,2 V)..	40
Figura 16 – Estabilidade eletroquímica do compósito em função do número de varreduras em meio ácido (HCl 0,1 mol L⁻¹) janela de -0,2 a 1,2 V a 10 mV s⁻¹.....	42
Figura 17 – Voltamograma cíclico do perfil eletroquímico do compósito Pani/GA: (a) sem ajuste de pH (5,81) e (b) com ajuste de pH (pH 0), 10^o ciclo em janela de potencial de -0,2 a 1,2 V, 10mV s⁻¹.....	43
Figura 18 – Voltamogramas cíclicos da influência da velocidade em (a) 50 mV s⁻¹ e (b) 10 mV s⁻¹ na formação do compósito PAni 0,2 mol L⁻¹ / GA 20% em 10 ciclos. Insert se refere a potencial 0,85 V.....	45
Figura 19 – Voltamogramas cíclicos do compósito de PAni/GA (a) em diferentes velocidades de varredura (10 a 220 mV s⁻¹) em K₃[Fe(CN)₆] 4 mmol L⁻¹e KCl 1 mol L⁻¹; (b) gráficos de I_p versus V^{1/2} para os picos anódicos (I_{pa}) e catódicos (I_{pc}).....	47
Figura 20 – Imagem do compósito depositado em superfície de ouro em eletrodo convencional e impresso, respectivamente.....	48
Figura 21 – Espectros FT-IR da PAni ([0,2] mol L⁻¹), GA ([GA] = 20%), compósito PAni / CG ([Ani] = 0,2 mol L⁻¹ + [GA] = 20%) e compósito após a presença de vapor de amônia. a: panorama geral; b: região de 4000 a 1500 cm⁻¹; c: 1500 a 500 cm⁻¹.....	52
Figura 22 – Imagens de MEV para filmes de: a - PAni, b - GA, c - PAni/ GA, crescidos por voltametria cíclica, e, d - superfície do eletrodo de impresso de ouro (Au).....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Produtos comercializados no mercado mundial com diferentes tipos de sensores / indicadores colorimétricos.....	15
Tabela 2 –	Vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de polimerização de polímeros condutores.....	18
Tabela 3 –	Variação de coloração do ΔE do compósito de PANi/GA crescido em potencial de -0,2 a 1,2V, por 5 ciclos a velocidade de 10mV s^{-1} na presença de vapor de amônio em diferentes concentrações.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ani	Anilina
EC	Eletrodo Convencional
EI	Eletrodo Impresso
GA	Goma Arábica
PAni	Polianilina
PAni/GA	Compósito de Polianilina e Goma Arábica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
2.1	Sensores colorimétricos.....	13
2.2	Polímeros condutores.....	16
2.2.1	Polianilina.....	18
2.3	Compósitos poliméricos.....	21
2.4	Polissacarídeos.....	22
2.4.1	Goma arábica.....	22
2.5	Vapor de amônia.....	24
2.6	Voltametria cíclica.....	25
3	OBJETIVOS.....	27
3.1	Geral.....	27
3.2	Específicos.....	27
4	METODOLOGIA.....	28
4.1	Materiais.....	28
4.2	Purificação da anilina.....	28
4.3	Soluções de goma arábica.....	28
4.4	Solução da anilina do compósito.....	28
4.5	Instrumentação eletroquímica.....	29
4.6	Preparo do sensor colorimétrico.....	30
4.6.1	Limpeza dos eletrodos de ouro antes do preparo do filme.....	31
4.6.2	Eletrossíntese do compósito Pani/GA.....	31
4.7	Caracterização físico-química.....	32
4.7.1	Detecção de vapor de amônia.....	32
4.7.2	Colorimetria.....	33
4.7.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	33
4.7.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1	Eletrossíntese do compósito PANi/GA.....	35

5.2	Avaliação eletroquímica dos parâmetros físico-químicos para a formação do compósito em superfície de ouro convencional.....	35
5.2.1	Concentração de Goma arábica.....	36
5.2.2	Ciclos de varredura.....	38
5.2.3	Faixa de potencial.....	40
5.2.4	Teste de estabilidade.....	41
5.2.5	pH.....	42
5.2.6	Velocidade de varredura.....	44
5.2.7	Estudo do compósito em diferentes velocidades de varreduras.....	46
5.3	Detecção de vapor de amônia e análise colorimétrica em eletrodo de ouro impresso.....	47
5.4	FT-IR por ATR do compósito em eletrodos impressos.....	50
5.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	53
6	CONCLUSÃO.....	56
	REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

As novas tecnologias de sensores visam a praticidade, rápida produção e alta sensibilidade. Entende-se por sensores como sendo dispositivos que possuem transdutores eletrônicos para emissão do sinal mediante a presença de um estímulo. Há um interesse crescente no sensoriamento e detecção de amônia (NH_3) para amplo uso em diversos setores como alimentício, automotivo, químico, ambiental e médico.

O gás NH_3 , importante agente poluente e contaminante à saúde humana, através de irritação nos olhos, epiderme e trato respiratório, pode ser encontrado em vários ambientes em que o ser humano atua (KAUR *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2017). Dessa forma, há um grande desafio em obter materiais poliméricos/químicos de detecção seletivos, sensíveis e ambientalmente estáveis para uso como sensor de NH_3 que possam atender aos rigorosos requisitos de desempenho nas mais diversas áreas de aplicação (TANGUY *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2020).

O comércio dispõe de sensores de NH_3 não colorimétricos, na sua maioria. Um exemplo deles é um sensor à base de nanocompósito de polianilina e ferrita de cobre ($\text{PAni/CuFe}_2\text{O}_4$) que demonstrou curto tempo de resposta/recuperação na detecção de NH_3 em temperatura ambiente (WANG *et al.*, 2020). Porém, existem polímeros condutores, como a PAni, que apresentam propriedades colorimétricas, as quais podem ser aplicadas para o desenvolvimento de sensores halocrômicos.

A PAni é considerada um polímero condutor, podendo ser utilizado como indicador devido sua característica de dopagem e desdopagem, de forma bastante rápida e visualmente perceptível. Tal característica se dá por meio da reação de protonação, em que a variação do seu estado oxidativo, provoca uma mudança de coloração (MELLO; MULATO, 2018). No entanto, sua baixa solubilidade em água e suas restrições de aplicabilidade na área alimentícia, restringem sua aplicação em ambientes que exijam contato, direto e/ou indireto, com alimentos. Uma forma de melhorar sua processabilidade é combinar com biopolímeros para formação de compósitos, como a goma arábica

(QUINTANILHA *et al.*, 2014), quitosana (KARTHIK; MEENAKSHI, 2015), goma xantana (LARIMI; DARZI; DARZI, 2012), dentre outros.

A goma arábica (GA) é um biopolímero hidrocóloidal obtido de exsudados gomosos de troncos e ramos da árvore do gênero *Acacia* (CORNELSEN *et al.*, 2015). Além disso, é formado por grupamentos aniônicos que podem levar a formação de complexos polieletrólíticos, os quais apresentam a capacidade potencializante na goma, para atuar como agente encapsulante, estruturante e estabilizante ativo, além de auxiliar na liberação controlada de substâncias bioativas (PAULA *et al.*, 2011; MAGALHÃES JR. *et al.*, 2016). A combinação de goma arábica e polianilina já é estudada na literatura (QUINTANILHA *et al.*, 2021), porém não foi realizada por síntese eletroquímica, que é considerada um método mais fácil, com poucas etapas, específico, de maior reprodutibilidade (GUIMARD; GOMEZ; SCHMIDT 2007).

Neste trabalho, um compósito de PANi e goma arábica foi formado sob superfície de ouro empregando técnica de voltametria cíclica para detecção colorimétrica de vapor de amônia.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Sensores colorimétricos

Sensor corresponde a qualquer tipo de dispositivo eletrônico com capacidade de detecção (qualificação), localização ou quantificação de energia ou matéria que forneça um sinal para detecção ou determinação/identificação de propriedade química/física (BIJI *et al.*, 2015). Tais dispositivos são diferenciados quanto ao tipo de funcionamento do transdutor, sendo os principais com propriedades crômicas mais utilizadas: termocrômicos (sensíveis a mudança de temperatura) (SEEBOTH; LÖTZSCH; RUHMANN, 2013), fotocrômicos (sensíveis à radiação eletromagnética) (GENOVESE *et al.*, 2018) e halocrômicos (sensíveis às mudanças de pH) (XIAO-WEI *et al.*, 2018).

Os sensores podem ser utilizados como ferramentas quantitativas e qualitativas aplicadas na investigação de substâncias químicas e/ou biológicas nas mais diversas áreas do conhecimento, incluindo o controle de qualidade de bebidas e alimentos (MCQUADE; PULLEN; SWAGER, 2000). Tais materiais podem ser formados a partir de polímeros condutores ou ter incorporados indicadores em sua matriz estrutural com propriedades crômicas (HALÁSZ; CSÓKA, 2018).

Indicadores são instrumentos aplicados para quantificar e/ou qualificar uma situação do ambiente ao longo do tempo (ROSSANEIS *et al.*, 2014). Além disso, permite a comparação com referências internas e/ou externas de uma situação, os quais diferem dos sensores por não possuírem transdutor. Dessa forma, podem transmitir informações de forma direta por alteração visual da coloração (KERRY, O'GRADY; HOGAN, 2006; BRAGA; PERES, 2010).

Os sensores podem ser aplicados em processo de monitoração do frescor e/ou qualidade do alimento ao longo do tempo (armazenamento e/ou transporte). Como também monitorar alterações do meio quanto à variação do pH, comportamento ácido, básico ou neutro, há exemplos como os corantes químicos como o verde de bromocresol, vermelho de bromocresol que podem ser utilizados como agentes indicadores de frescor em alimentos e bebidas (ROSSANEIS *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2019).

A capacidade colorimétrica de mudar na presença de diferentes analitos, está relacionada com as características físico-químicas do ambiente em que estão, em função do pH, do potencial elétrico, da complexação com íons metálicos, da adsorção em sólidos, entre outros (JÚNIOR, 2013). Assim, como os indicadores, os sensores colorimétricos são desenvolvidos a partir de um elemento base de detecção simples para a constatação de um analito específico. No caso dos sensores e indicadores para voláteis essa especificidade possui múltiplos elementos sensoriais capazes de detectar uma ampla variedade de elementos. Ao interagir com estes compostos voláteis, o sensor/indicador produz matrizes únicas, capazes de correlacionar as características químicas das espécies gasosas através de análises de reconhecimento multivariado e padrão (HUANG *et al.*, 2019),

Xiao-We *et al.* (2018) relataram vantagens nos estudos colorimétricos.

Os autores indicam cinco pontos de grande importância:

- métodos colorimétricos permitem a detecção visual *in situ* baseada na mudança de cor sem instrumentos sofisticados;
- auxílio na geração de imagens, os conjuntos de sensores colorimétricos fornecem uma eficiência, facilidade e abordagem sensível para a rápida detecção e identificação de substratos químicos;
- as matrizes de sensores colorimétricos podem ser facilmente miniaturizadas e permitem múltiplas análises com um único instrumento de controle *in situ* central;
- eficaz na detecção de compostos inflamáveis, explosivos e tóxicos;
- boa seletividade, alta sensibilidade, não destrutivo, baixo custo, limite de detecção e resposta rápida.

A tecnologia de matrizes de sensores/ indicadores colorimétricos, baseada em corantes quimio-responsivos, tem um grande potencial na visualização de parâmetros de qualidade em diferentes tipos de produtos, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Produtos comercializados no mercado mundial com diferentes tipos de sensores / indicadores colorimétricos

Marca (Produto)	Tipo de indicador	Aplicação	Referências
<i>Blue Lizard</i>	Radiação UV	Mudança de coloração com o aumento da incidência de raios UV sob a embalagem	ABRE, 2019
<i>Fresh & Easy</i>	Tempo-Temperatura	Análise de frescor e conservação do alimento	ABRE, 2019
<i>Insignia Technologies Ltd.</i>	Tempo-Temperatura	Qualidade e frescor de mercadoria e produtos	INSIGNIA TECHNOLOGIES, 2021
<i>Fulton Innovation</i>	Temperatura	Armazenamento	BUTTERSCOTCH, 2021
<i>Coors Light</i>	Temperatura	Armazenamento	EMBALAGEM E MARCA, 2017
<i>Maxximed</i>	Indicadores Biológicos Colorimétrico	Avaliação de ciclos de esterilização por vapor (121°C a 134°C). Assistidos por vácuo e com remoção de ar por gravidade e ciclos flash	MAXXIMED, 2021

Fonte: Elaborada pela autora.

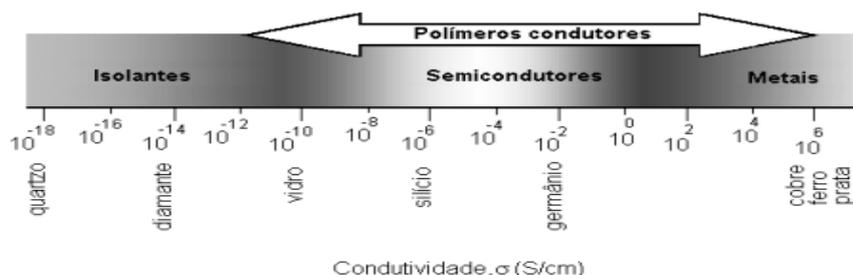
A Tabela 1 apresenta a versatilidade em produtos de inovações tecnológicas na área de sensores e indicadores colorimétricos. Em diferentes nichos de embalagens no mercado consumidor mundial. Contudo, essa visibilidade é observada com destaque no mercado internacional e pouca difusão e divulgação no mercado brasileiro.

2.2 Polímeros condutores

Os polímeros condutores são, na maioria, estruturas poliméricas que apresentam capacidade de condução elétrica, onde elétrons presentes nas ligações duplas são retirados e/ou adicionados através de técnicas de dopagem. Tal comportamento permite que a condução elétrica ocorra através da movimentação dos elétrons e/ou vacâncias, não alterando a estabilidade da macromolécula (MATTOSO, 1996; LIMA *et al.*, 2018; NAMSHEER; SHANDRA, 2021).

As reações de oxidação ou redução na cadeia poliênica têm como consequência à formação de cargas deslocalizadas, positivas ou negativas, as quais são balanceadas pela incorporação de contra-íons (ânions ou cátions) denominados de dopantes (MEDEIROS *et al.*, 2012) (Figura 1). Além disso, estes polímeros podem apresentar uma capacidade eletrocromica, ou seja, mudança de coloração, de forma reversível após aplicação de uma corrente elétrica (LIMA *et al.*, 2018).

Figura 1 - Escala de condutividade onde se compara os valores apresentados para polímeros condutores e materiais isolantes, semicondutores e condutores tradicionais

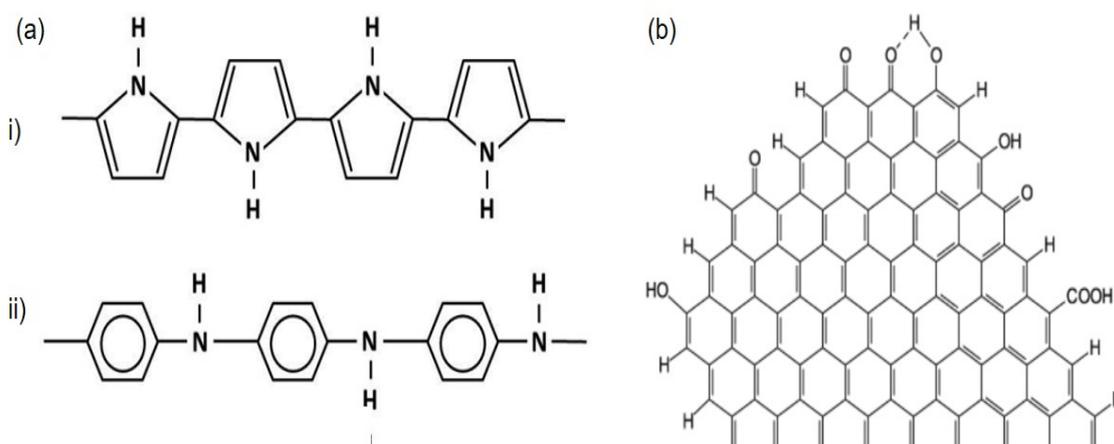


Fonte: Medeiros *et al.* (2012).

O primeiro polímero condutor descoberto foi o poliacetileno, que naturalmente é isolante e se torna condutor na presença de agente oxidante ou redutor. O poliacetileno na sua forma condutora é instável ao ar e insolúvel e isso levou a pesquisa de outros polímeros condutores intrínsecos como a polianilina, polipirrol e politiofeno (FARIA, 2006). Existem duas formas de classificação para polímeros condutores: intrínsecos e extrínsecos. Intrínsecos, corresponde aos polímeros condutores que não necessitam passar por fase de inserção de cargas condutivas, ou seja, o polímero se torna condutor após ser submetido a apenas um processamento específico de dopagem (Figura 2). Já os extrínsecos, necessitam da fase de inserção de cargas condutivas como negro de fumo, grafite ou mistura de óxidos metálicos (DENG *et al.*, 2014; LIMA *et al.*, 2018).

Diversas pesquisas visam o uso de polímeros condutores, buscando possibilidade de diferentes aplicações: sensores (ARRIGAN; BARTLETT, 1998; JAMES *et al.*, 2005), filmes (PEREIRA *et al.*, 2005; ARANTES *et al.*, 2008), revestimento anticorrosivo (TALLMAN *et al.*, 2002; ROTH; GRAUPNER, 1993), dispositivos eletroquímicos (CONG *et al.*, 2002; MOLINA *et al.*, 2009), baterias (HUGUENIN *et al.*, 2002; MALTA *et al.*, 2003), capacitores e supercapacitores conversor de energia solar (HONG *et al.*, 2002; DING *et al.*, 2001).

Figura 2 – Representação de estrutura de polímeros condutores intrínsecos (a), (i) polipirrol e (ii) polianilina; extrínsecos (b), estrutura típica do negro de fumo (b)



Fonte: Adaptada de Lima *et al.* (2018).

Os polímeros condutores podem ser sintetizados por polimerização química (QUINTANILHA *et al.*, 2014) e eletroquímica (YOSHIOKA *et al.*, 2014), os quais podem ser variar segundo a aplicação, apresentando vantagens e desvantagens como apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de polimerização de polímeros condutores

Vias de polimerização	Vantagem	Desvantagem
Química	<ul style="list-style-type: none"> • Produção em grande escala e a baixo custo. • Possível modificação pós-covalente de polímeros condutores em massa. • Mais opções para modificações covalentes na cadeia polimérica. 	<ul style="list-style-type: none"> • Não permite a formação de filmes finos. • Síntese com mais etapas sendo mais complexa.
Eletroquímica	<ul style="list-style-type: none"> • Maior controle dos parâmetros de produção dos polímeros. • Controle da espessura dos filmes. • Facilidade de síntese. • A dopagem é simultânea. 	<ul style="list-style-type: none"> • Utilização de superfícies condutores ou semicondutores, dificultando a possível remoção do filme da superfície do eletrodo. • A modificação pós-covalente do polímero condutor em massa é difícil.

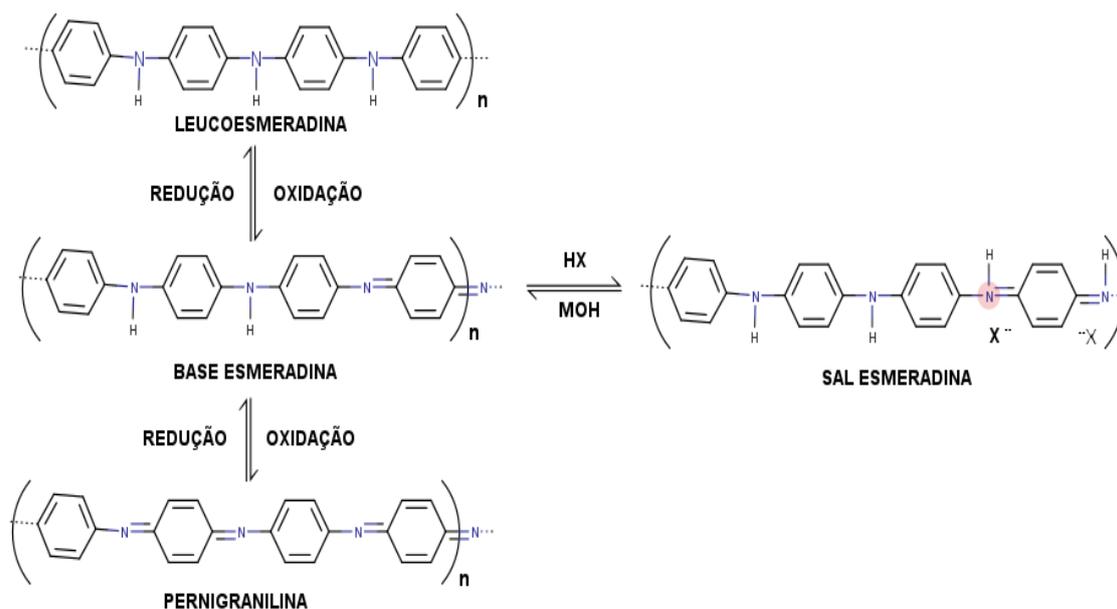
Fonte: Adaptada de Guimard, Gomez e Schmidt (2007).

2.2.1 Polianilina

A polianilina (PAni) é um polímero condutor com excelentes propriedades elétricas, mecânicas, baixo custo e apresenta uma boa estabilidade ambiental. De acordo com a variação do estado de oxidação, a PAni pode existir de diferentes formas, conhecida como: leucoesmeraldina (PAni-L) em coloração amarela; pernigranilina (PAni-P), em púrpura; e esmeraldina

(PAni-E) em cor verde (quando o sal é formado) e cor azul (quando forma uma base) (HUAN *et al.*, 1986, MACDIARMID *et al.*, 1987, OLIVEIRA *et al.*, 2019). A PAni-L é referente a redução total da PAni, PAni-P se refere à forma totalmente oxidada, enquanto PAni-E, corresponde a oxidação parcial da PAni (TANGUY; THOMPSON; YAN, 2018). Segundo Deshmukh *et al.* (2017), os filmes desenvolvidos à base de PAni apresentam diferentes tipos de coloração sob diferentes condições oxidada (leucoesmeraldina – amarela; base esmeraldina – azul; sal esmeraldina – verde; pernigranilina – púrpura). Os autores observaram que a coloração depende da absorção óptica destinada a *bipolaron* e *polaron*. A Figura 3 apresenta estruturas da PAni em diferentes estados oxidativos.

Figura 3 – Representação de estruturas químicas da PAni em diferentes estados oxidativos



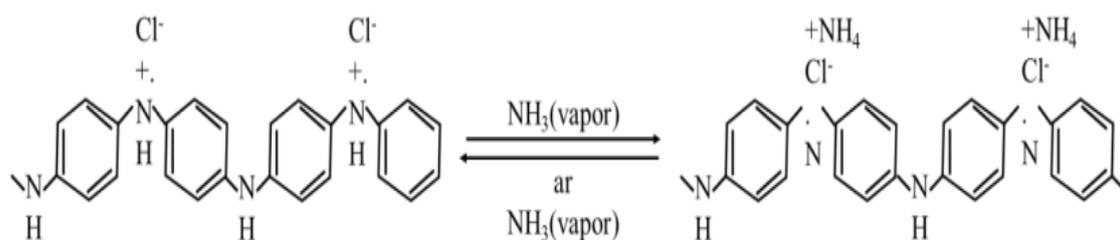
Fonte: Elaborada pela autora.

O polímero condutor apresenta um potencial vasto de aplicação na área de indicadores colorimétricos, boa estabilidade química e condutividade adquirida por processo de dopagem com ácido (KUMAR *et al.*, 2017; ANJU *et al.*, 2019). Tal material não necessita de sofisticação em equipamentos para processamento e obtenção.

Esse material é capaz de combinar suas propriedades mecânicas com seu comportamento óptico, elétrico e magnético semelhante aos metais e semicondutores inorgânicos, sem perder sua processabilidade de polímeros convencionais (MATTOSO, 1996). MacDiarmid *et al.* (1987) utilizaram a PANi na detecção de amônia, descobrindo a capacidade de dopagem e desdopagem do polímero. Esta capacidade ocorre de forma simples através de processos de protonação e desprotonação, respectivamente.

Deshmukh *et al.* (2017) destacam que a PANi apresenta um potencial como substituição de técnicas como cromatografia em fase líquida, cromatografia em fase sólida e espectroscopia de absorção, na análise de íons de metais pesados (IMP). Tanguy, Thompson e Yan (2018) em seus estudos observaram que o sal de PANi ao interagir com a amônia presente na embalagem alimentícia, promove uma reação química ácido-base. Na Figura 4 é demonstrado que a molécula de amônia é responsável por afastar um próton do sal de PANi, formando o íon NH_4^+ .

Figura 4 – Representação do mecanismo da reversibilidade e sensibilidade da PANi em interação com o gás amônia



Fonte: Bittencourt (2017).

Gonçalves *et al.* (2021) relataram em seus estudos que polímeros naturais (derivados de celulose, gelatina, hialuronato, quitosana e diferentes gomas) podem atuar como agentes estabilizadores (dopantes) na elaboração de nanopartículas de PANi. Os autores mostram que a goma arábica (GA) associada a PANi apresentou baixa toxicidade, biodegradabilidade, ação

anticoagulantes e atividades imunomoduladoras. Além disso, os materiais obtidos do compósito PAni/GA, apresentaram excelentes propriedades eletroativas, físico-químicas e biológicas.

2.3 Compósitos poliméricos

Compósitos são geralmente definidos na literatura como sendo a combinação de, no mínimo, dois ou mais materiais (poliméricos ou não), onde o processo se dá pela incorporação de um material estrutural em uma matriz. Desta forma, é objetivado um material com melhor desempenho e/ou propriedades (ópticas, barreiras, mecânicas, condutoras) em relação aos seus constituintes isolados (VENTURA, 2009; DAL TAMIR et al., 2000; QUINTANILHA et al., 2014).

Nos estudos de Lee, Kim e Yang (2012) um completo revestimento das fibras de celulose bacteriana por esferas de polianilina foi observado, onde o compósito sintetizado apresentou significativo aumento na condutividade em relação a apresentada pela celulose, além de exibir um comportamento eletroquímico estável. Oliveira (2020) desenvolveu um compósito de PAni e goma de cajueiro, apresentando boa estabilidade eletroquímica e condutividade invariável, apresentando alta sensibilidade a vapor de amônia pela repentina mudança de coloração.

Quintanilha *et al.* (2014) expõem em seus estudos que a baixa solubilidade em solventes polares, baixa resistência mecânica e infusibilidade no que se refere aos polímeros condutores. Os autores observaram que ao combinar com polissacarídeos naturais, a solubilidade foi melhorada. Dessa forma, combinar os polímeros condutores com polissacarídeos, avaliando as características eletroquímicas, eletrocromáticas, processabilidade em água, sustentabilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade é potencialmente inovador e de ampla aplicação nas áreas farmacêuticas, químicas, físicas, alimentícias, dentre outras.

2.4 Polissacarídeos

Polissacarídeos são polímeros naturais, os quais podem ser constituídos de um ou de diferentes tipos de monossacarídeos e apresentam grande capacidade para elaboração de compósitos, visando aplicações biológicas. Apresentam várias vantagens em termos de disponibilidade natural, sustentabilidade, custo e biocompatibilidade (GONÇALVES *et al.*, 2021). Goma arábica (exsudado de planta), alginato (algas) e *guar* (sementes) são exemplos de fontes naturais de polissacarídeos (CUNHA; PAULA; FEITOSA, 2009).

Os polissacarídeos exsudatos, como goma arábica, podem apresentar em suas estruturas grupos aniônicos, ácidos (carboxílicos) provenientes de unidades como ácido glucurônico, galacturônico e manurônico, conferindo características físico-químicas de polieletrólitos. (MACIEL, 2005).

2.4.1 Goma arábica

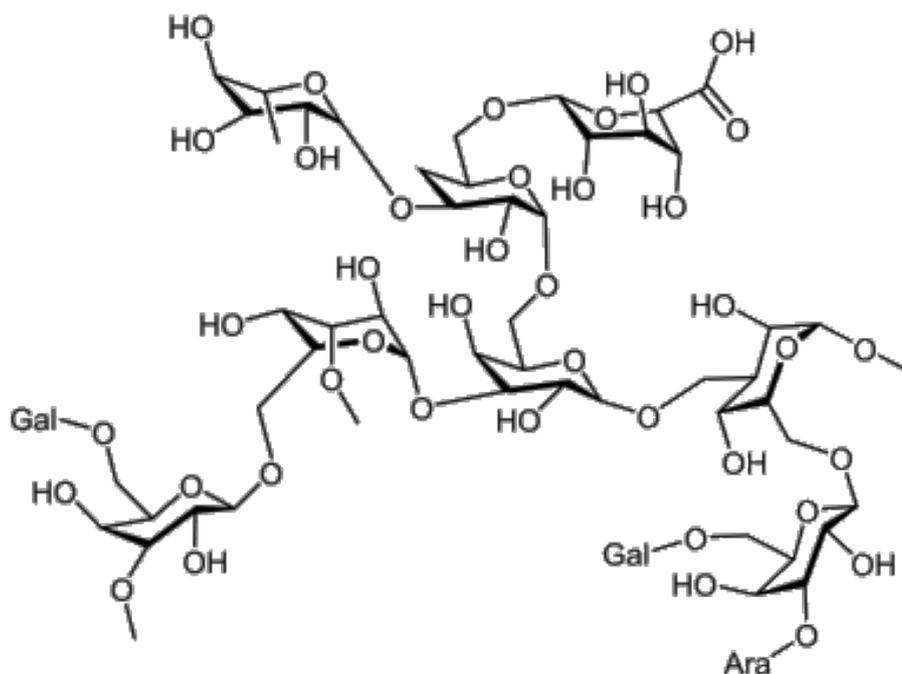
As gomas naturais são polissacarídeos com ampla gama de aplicações em alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos, adesivos, papel, têxteis e outras indústrias (FAROOQ *et al.*, 2017). A goma arábica (GA) pertence a classe de polissacarídeos naturais proveniente de exsudatos de *Acacia senegal* e *Acacia seyal*, oriundos de países africanos e introduzida na Europa por meio dos portos árabes, os quais deram origem ao seu nome (FAROOQ *et al.*, 2017).

A GA apresenta boa solubilidade em água (aproximadamente 0,5 – 5 g/mL), além de apresentar propriedades que dependem de suas características moleculares, como massa molecular, grau de ramificação, teor de proteínas e quantidade relativa de ácidos urônicos (CORNELSEN *et al.*, 2015). Este biopolímero é um heteropolissacarídeo ramificado composto quimicamente por uma combinação de unidades monossacarídicas de D-galactose (39 a 42%), L-arabinose (24 a 27%), L-ramnose (12 a 16%), ácido D-glucurônico, 4-O-metil-β-D- ácido glucurônico (15 e 16%) e uma pequena quantidade de proteínas (1,5 a 2,4%) (Figura 5) (IDRIS *et al.* 1998). No entanto, sua composição química pode variar de acordo com a origem, idade da planta, tempo de exsudação e

condições climáticas (DE PAULA; RODRIGUES, 1995; RIBEIRO *et al.*, 2016; SINHA; BHADRA; KHASTGIR, 2009).

Os polissacarídeos e proteínas, presentes na GA, podem ser divididos em três frações principais (IDRIS *et al.* 1998): (i) peptídeo arabinogalactano, (ii) proteína arabinogalactana e (iii) glicoproteína. As frações diferem em sua massa molecular, conteúdo de proteína e composição química (VUILLEMIN *et al.*, 2021). A fração proteica é ligada covalentemente a carboidratos, exercendo um papel determinante para as propriedades emulsificantes e estabilizantes.

Figura 5 – Representação de estrutura química da Goma arábica



Fonte: Adaptada Jahandideh, Ashkani, Moini, (2021).

A viscosidade das soluções de GA é baixa, se comparada a outros polissacarídeos, e pode ser reduzida ainda mais na presença de eletrólitos e em valores extremos na escala de pH (IDRIS *et al.*, 1998), o que facilita no manuseio experimental. Embora seja um comportamento típico de polieletrólitos, devido a presença de ácidos urônicos, a diminuição da viscosidade de suas soluções não ocorre através da compactação das cadeias enoveladas (perda ou não de carga) da matriz polimérica (repulsão das cargas elétricas intramoleculares), mas uma

redução no seu volume hidrodinâmico efetivo, devido à compactação das duplas camadas elétricas envolvendo as superfícies das macromoléculas (ISLAM *et al.*, 1997).

A incorporação de polissacarídeos em matrizes de polímeros condutores possibilita melhor estabilização da matriz (em meio aquoso), bom desempenho eletroquímico, comportamento biodegradável e biocompatível, ampliando o potencial de aplicações (PETROV *et al.*, 2010, SHI *et al.*, 2013; STEJSKAL; SAPURINA, 2004). Pesquisas com compósitos poliméricos na busca por novos materiais condutores, têm se mostrado promissoras para o desenvolvimento de (bio)sensores, (nano)(bio)compósitos e indicadores colorimétricos, por exemplo (LEE; KIM; YANG, 2012; KUMAR *et al.*, 2017; ANJU *et al.*, 2019; OLIVEIRA, 2020).

2.5 Vapor de amônia

A amônia (NH_3) é considerada uma substância volátil, nitrogenada, incolor e irritante, podendo ser formada pela decomposição microbiana do ácido úrico eliminado pelas aves (DE OLIVEIRA; MONTEIRO, 2013), suínos (DE PAULO *et al.*, 2009) e pescados (DUDNYK *et al.*, 2018). Além disso, a amônia é amplamente encontrada no meio ambiente e sua emissão decorre tanto de processos biológicos quanto de fontes antropogênicas, sendo possível sua presença em granjas (GOLBABAEI; ISLAMI, 2000), lixões/aterros sanitários (CHAKMA; MATHUR, 2017).

O monitoramento de vapor de amônia garante o controle da qualidade dos alimentos e a segurança dos consumidores. O aumento na concentração de compostos nitrogenados voláteis em peixes e outros produtos cárneos indica a deterioração do alimento, que pode acarretar problemas para a saúde do consumidor (DE PAULO *et al.*, 2009; DE OLIVEIRA; MONTEIRO, 2013; DUDNYK *et al.*, 2018). Esse composto é identificado como um produto natural do catabolismo proteico que os peixes eliminam através de suas brânquias, sendo potencialmente tóxico que, em última instância, causa convulsões, coma e até a morte desses animais (WRIGHT; WOOD, 2012).

A presença desse composto volátil nitrogenado afeta a saúde dos animais e dos trabalhadores que atuam na atividade (DE PAULO *et al.*, 2009). No decorrer do trabalho, De Paulo *et al.* (2009) relataram que estudos como de Heber *et al.* (2002) comprovaram que a exposição a esses compostos pode causar pneumonias e diminuição da taxa de crescimento nos animais, impulsionando-os a buscarem uma maneira de minimizar esses danos.

2.6 Voltametria cíclica

A voltametria é um conjunto de técnicas eletroanalítica baseada em uma rampa de potencial elétrico no tempo, que ocorre no campo de interação entre a superfície do eletrodo de trabalho e a fina camada da solução próxima a essa superfície. As respostas geradas sobre o analito (material de estudo) são obtidas ao longo do tempo, por meio da corrente elétrica ($i > 0$) entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, através de uma diferença de potencial entre os eletrodos de referência e trabalho, ou seja, a resposta de interesse se dá pela corrente em função do potencial elétrico, em decorrência do processo eletroquímico. (SKOOG *et al.*, 2002; PACHECO *et al.*, 2013).

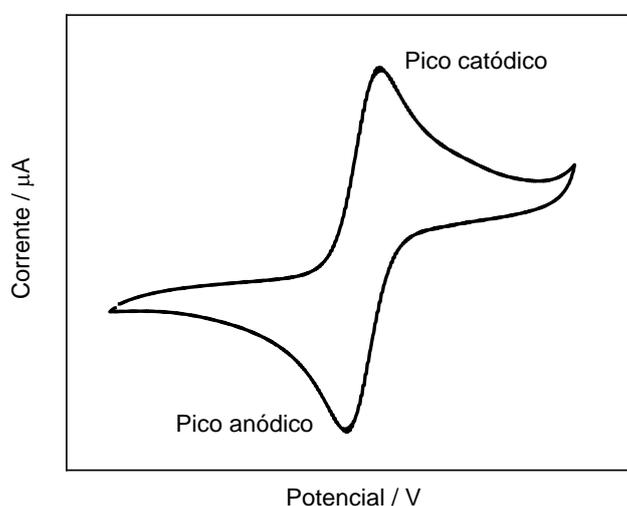
A voltametria cíclica é um dos métodos eletroquímicos mais comumente utilizados para avaliação do processo redox, no intuito de adquirir informações qualitativas de uma determinada espécie. A eficiência desta técnica está associada à rápida obtenção de informações sobre a termodinâmica, ou seja, sobre as energias envolvidas nos processos redox, a cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e reações químicas acopladas a processos de adsorção (WANG, 2000).

Em experimentos de voltametria cíclica, geralmente, inicia-se a aplicação do potencial em um valor no qual nenhuma redução ocorre. Com a variação de potencial para regiões mais negativas (catódica) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. No entanto, quando o potencial for atingido em valor no qual nenhuma reação de redução ocorra, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial. Para reações reversíveis, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto (e se localizam ainda próximos à

superfície do eletrodo) serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico da redução (SKOOG, *et al.*, 2002; PACHECO *et al.*, 2013)

O voltamograma formado depende do tipo de mecanismo redox que o composto analisado sofrerá no eletrodo, o que torna a voltametria cíclica uma ferramenta preciosa para o estudo. A Figura 6 apresenta um voltamograma genérico para um sistema reversível que exemplifica a resposta da corrente quando uma solução contém espécies reduzidas (R) e espécies oxidadas (O).

Figura 6 – Representação de voltamograma cíclico de um sistema reversível



Fonte: Elaborada pela autora.

A voltametria cíclica pode ser aplicada para a eletrodeposição de materiais em superfície metálica, mas é mais amplamente utilizada na caracterização das propriedades eletroquímicas dos polímeros condutores. A vantagem da voltametria cíclica está na capacidade de fornecer informações consideráveis sobre a termodinâmica do processo redox, a cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e reações químicas acopladas. A técnica de voltametria cíclica oferece uma maneira rápida de localizar os potenciais redox das espécies eletroativas e um método conveniente para observar o efeito da mídia no processo redox (YU; LI; KALANTAR-ZADEH, 2009).

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Desenvolver um compósito por eletrossíntese de polianilina (PAni) e goma arábica (GA) heteroestruturado em superfície de ouro e meio ácido, para aplicação como sensor halocrômico de gás amônia (NH_3) em temperatura ambiente.

3.2 Específico

- Formar compósitos eletrossintetizados de polianilina / goma arábica por técnica de voltametria cíclica;
- Caracterizar compósitos por meio da técnica eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho por ATR e colorimetria;
- Avaliar o uso do compósito de PAni/GA como sensor colorimétrico de vapor de amônia.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram: anilina (grau de pureza 99%), ácido sulfúrico (H_2SO_4 - 98%) e o ácido clorídrico (HCl - 37%) foram obtidos na Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). Hidróxido de potássio (KOH), ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), alumina (Al_2O_3), adquiridas pela Vetec (BRA). Água ultrapura (18,2 $\text{OM}\Omega$ cm a 25 °C) do equipamento Milli-Q (Millipore Corporation®). A goma arábica (GA) foi adquirida da JB Química Indústria e Comércio Ltda (BRA).

4.2 Purificação da Anilina

A anilina foi purificada por meio de destilação fracionada, a temperatura de 60 °C e pressão de 50 mmHg. Em seguida, foi armazenada ao abrigo da luz, com temperatura controlada de 5 °C (OLIVEIRA, 2020).

4.3. Soluções de goma arábica

A goma arábica (GA) foi solubilizada a 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 75% (m/v) As soluções foram submetidas a agitação constante em agitador magnético (modelo HS 7C-MAG, IKA®, BRA), 24 h, com rotação constante de 300 - 500 rpm.

4.4. Solução da anilina e do compósito

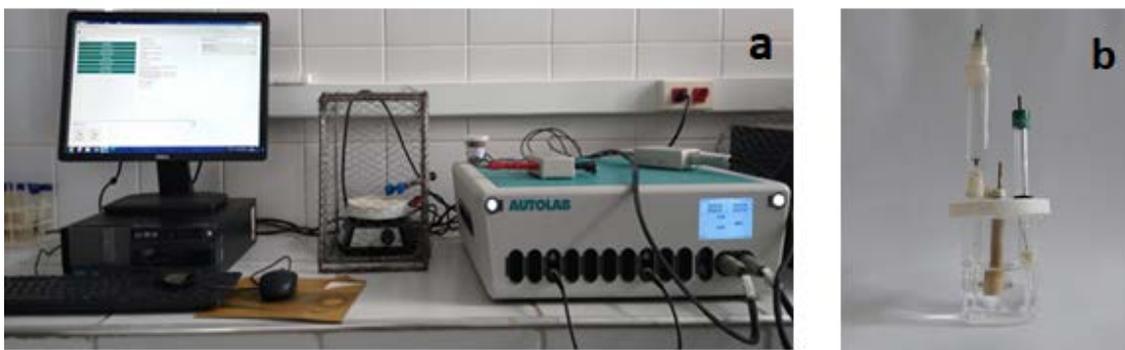
Para a solução de anilina foi adicionado 460 μL de anilina purificada em 25 mL de HCl 0,5 mol L^{-1} . Em seguida, a solução foi colocada em banho ultrassônico (CRISTÓFOLI, BRA), em frequência de 52 kHz por 10 min. Já a solução do compósito, foi preparada com adição de 460 μL de anilina purificada à solução de GA 20% para a elaboração do compósito PAni/GA de concentração do monômero de 0,2 mol L^{-1} . Em seguida, a solução foi submetida a agitação

constante de 100 - 200 rpm por 5 min. Decorrido tempo de homogeneização a solução foi colocada em banho ultrassônico, 52 kHz por 10 min.

4.5 Instrumentação eletroquímica

As medições eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 12 (Ecochemie, Holanda) e o pacote de software Nova 2.1 (Methroms®) (Figura 7a). Uma gaiola de Faraday e uma célula eletroquímica de 25 mL foi montada a partir de um sistema convencional de três eletrodos: um eletrodo de disco de ouro cristalino como eletrodo de trabalho ($\varphi = 0,08 \text{ cm}^2$), um eletrodo auxiliar de platina helicoidal e Ag/AgCl | KCl 3 mol L⁻¹ como eletrodo de referência (Figura 7b).

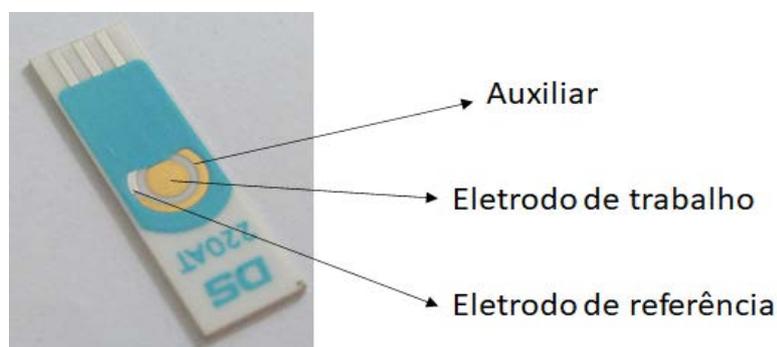
Figura 7 - Imagem do (a) – sistema eletroquímico utilizado para a realização das medidas - (b)- Célula eletroquímica convencional com 3 eletrodos



Fonte: Elaborada pela autora.

Eletrodos impressos de ouro da Dropsense - C220AT® (eletrodos descartáveis), com área de $0,5024 \text{ cm}^2$, também foram empregados como eletrodo de trabalho, durante os ensaios colorimétricos (óptica) com vapores de amônia, caracterização espectroscópica (FTIR-ATR) e morfológica (MEV). Os eletrodos descartáveis possuem eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar em uma configuração estrutural única (Figura 8).

Figura 8 – Imagem do eletrodo impresso de ouro descartável



Fonte: Elaborada pela autora.

4.6 Preparo do sensor colorimétrico

O indicador colorimétrico foi preparado após a deposição do composto PANi/GA em superfície de ouro por via eletroquímica. Previamente, a cada eletrodeposição os eletrodos eram limpos, sendo utilizado eletrodo convencional (EC) de ouro e eletrodo impresso (EI).

Figura 9 – Imagem dos eletrodos de ouro utilizados para montagem e caracterização do indicador colorimétrico: eletrodo impresso (a) e eletrodo convencional (b)



Fonte: Elaborado pela autora.

Para eletrodeposição dos compósitos usou-se o eletrodo convencional de ouro. Para as caracterizações espectroscópica (FTIR-ATR), morfológica (MEV), óptica (Colorimetria) e detecção de vapor de amônia foram utilizados EI, como mostrado na Figura 9.

4.6.1 Limpeza dos eletrodos de ouro antes do preparo do filme

Para cada tipo de eletrodo de trabalho foi adotado um processo de limpeza diferente. A limpeza do eletrodo de ouro convencional (eletrodo de trabalho) foi procedida em três etapas. Primeiramente o eletrodo foi polido manualmente em um pedaço de feltro contendo alumina (tamanho de partícula de 0,3 micrômetro) durante 10 minutos. Posteriormente, ambos os eletrodos foram imersos em etanol 96% e sonicados por 5 min e mais 5 min em água Milli-Q utilizando o banho de limpeza ultrassônico. Em seguida, os eletrodos foram enxaguados com água Milli-Q. Por fim, o eletrodo de trabalho foi submetido à limpeza eletroquímica por voltametria cíclica na faixa de potencial de -0,8 a 2,0 V (vs. Ag / AgCl) durante cinco ciclos, na presença de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e enxaguado com água Milli-Q, no final do processo.

O pré-tratamento dos eletrodos de ouro impresso foi realizado por voltametria de pulso diferencial (VPD) na faixa de potencial de -1,3 a 0,1 V em um intervalo de 0,5 segundos, na presença de 0,5 mol L⁻¹ de KOH. Para confirmação de uma limpeza efetiva realizou-se leitura em solução de ferricianeto de potássio (K₃[Fe(CN)₆]) 4 mmol L⁻¹ e cloreto de potássio (KCl) 1 mol L⁻¹ para avaliar as diferenças de picos catódicos e anódicos do voltamograma, nos dois tipos de eletrodos de trabalho.

4.6.2 Eletrossíntese do compósito PAni/GA

A eletrossíntese do PAni/GA sobre eletrodo de ouro foi realizada pela técnica potenciodinâmica (voltametria cíclica), aplicando faixa de potencial de: - 0,2 a 1,4 V (até 10 ciclos) e faixa de varreduras de 10 e 50 mV s⁻¹.

A otimização do processo de eletrossíntese do compósito PAni/ GA foi realizada por meio de variações de três parâmetros experimentais principais:

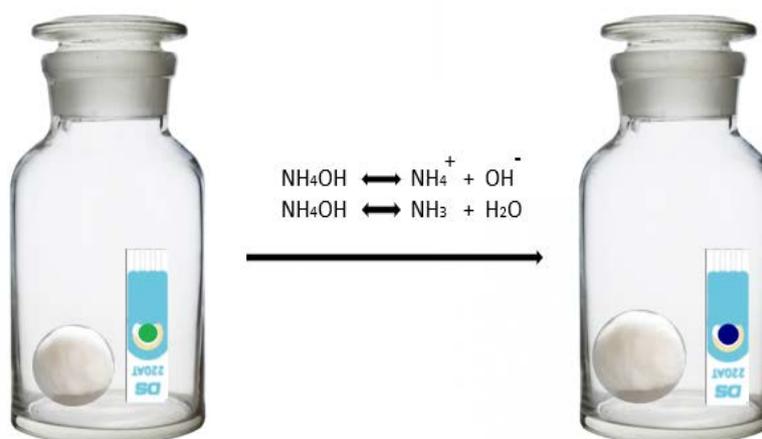
concentração de polissacarídeo (10, 20, 30, 40 e 50% m/v), pH (5,81 e 0,0) velocidade de varredura (10 e 50 mV s⁻¹).

4.7 Caracterização físico-química

4.7.1 Detecção de vapor de amônia

Para o estudo de detecção do vapor de amônia foi montado um sistema com o auxílio de um frasco de vidro, tampado, contendo um chumaço de algodão e o sensor colorimétrico (compósito, de coloração verde). Nos frascos de vidro foram adicionadas 1 mL de NH₄OH em diferentes concentrações (50; 25; 12,5; 6,25 e 3,125 mmol L⁻¹) sobre o algodão (0,200 g) fechando o frasco imediatamente afim de não ocorrer a perda do analito (Oliveira *et al.*, 2019), a resposta foi analisada após 7 dias (Figura 10). A mudança de cor do filme de PAni foi avaliada com o auxílio do colorímetro digital (Konica MINOLTA, modelo CR-400).

Figura 10 - Esquema demonstrativo para a detecção da amônia



Fonte: Elaborada pela autora.

4.7.2 Colorimetria

Os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* dos compósitos de PAni/GA e de seus polímeros isolados (GA e PAni) foram medidos utilizando colorímetro digital (Konica MINOLTA, modelo CR-400), calibrado com placa white calibration.

Seguindo o sistema CIE Lab (JHA, 2010), o parâmetro L^* representa a luminosidade da amostra que varia de zero (preto) até cem (branco), a^* indica as cores em uma escala de vermelho a verde (valores positivos tendem ao vermelho e os negativos tendem ao verde) e b^* representa a cor em uma escala de amarelo a azul (valores positivos tendem ao amarelo e negativos ao azul).

As medições das cores dos compósitos e dos polímeros isolados foram realizadas em duas situações: antes da exposição ao vapor de amônia e após exposição. sendo calculadas pela Equação 1:

$$\Delta E: \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo, ΔL^* é a diferença de luminosidade entre as amostras, enquanto Δa^* e Δb^* são as diferenças nas cores vermelha e amarela, respectivamente, entre as amostras.

As análises de cor foram realizadas, sob baixa iluminação e superfície branca. O resultado obtido foi a média dos testes realizados em quintuplicatas.

4.7.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em espectrômetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum-Two em modo ATR. Os espectros vibracionais foram obtidos em uma faixa de análise de $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} com 32 varreduras.

4.7.4 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (SEM; Quanta 450 FEG System: FEI Company, EUA) com voltagem de varredura de 15 kV. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro produzida por um aplicador sputter (Emitech Model k550, da Quorum Technologies, UK).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio prévios foram realizados para avaliar a influência de diferentes concentrações do polissacarídeo (GA) no perfil eletroquímico do filme. Solução de anilina de até $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e GA com concentrações acima de 50% (m/v), mostraram-se heterogêneas com formação de fases, inviabilizando sua utilização. Desta forma, concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50% (m/v) foram utilizadas na etapa de eletrossíntese do compósito.

5.1 Eletrossíntese do compósito PAni/GA

A voltametria cíclica foi a técnica eletroquímica utilizada para depósito do compósito PAni/GA sobre superfície de ouro em meio ácido (pH 0). A eletropolimerização do compósito foi realizada 10 ciclos de varredura.

No processo de eletropolimerização, o potencial eletroquímico (mínimo para uma oxidação) aplicado ao monômero dá início a produção de radicais livres, possibilitando a formação de dímeros, trímeros, outros oligômeros até a produção do desejado polímero (MUÑOZ, COLINA, HERAS *et al.*, 2006). A primeira varredura (ciclo) de potencial eletroquímico deposita o polímero na superfície do eletrodo de ouro. O aumento na quantidade de ciclos sucessivos forma filmes depositados sob a superfície polimérica, aumentando assim a área eletroativa do eletrodo (Figura 11).

A concentração do monômero (anilina) utilizada neste trabalho foi fixada em $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pois estudos demonstraram que concentrações acima não aumenta, de forma significativa, a corrente dos picos característicos da anilina (EIRAS, 2007; OLIVEIRA, 2020). Concentrações abaixo de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ também não se tornam viáveis, por formar filmes finos e lisos que não auxiliam na possível entrada de gases na cavidade do filme, sendo visto de forma positiva para aplicação colorimétrica na detecção de gases (HUSSAIN e KUMAR, 2003; EIRAS, 2007; OLIVEIRA, 2020).

Figura 11 – Imagem da modificação realizada em superfície de ouro com filme de PANi eletrodepositada (10 mV s^{-1} , após 10° ciclo de varredura cíclica)



Fonte: Elaborada pela autora.

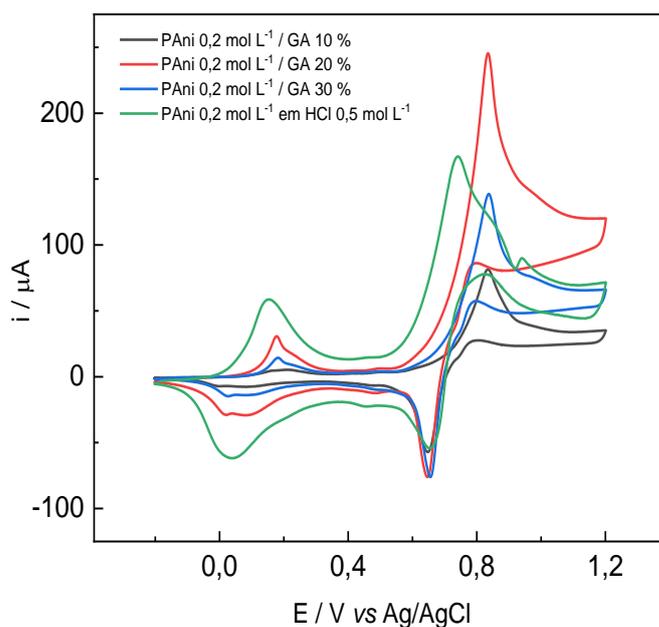
5.2 Avaliação eletroquímica dos parâmetros físico-químicos para a formação do compósito em superfície de ouro convencional.

5.2.1 Concentração de Goma arábica

Diferentes concentrações do polissacarídeo (GA) foram utilizadas para melhor avaliar o efeito da concentração na formação do compósito. As condições fixadas foram na janela de potencial de $-0,2$ a $1,4 \text{ V}$ em pH 0, com concentrações 10, 20, 30, 40 e 50 % (m/v) de GA. A partir desse estudo, foi possível observar que concentrações de 40 e 50% (m/v) do polissacarídeo impediram a formação de um filme homogêneo. Estudar a influência das concentrações do polissacarídeo no crescimento do compósito de PANi/GA é essencial. Os efeitos estéricos de qualquer grupo funcional incorporado a cadeia polimérica pode interromper a planaridade do sistema conjugado, o que poderia, por sua vez, diminuir a condutividade (GUIMARD; GOMEZ; SCHMIDT 2007; QUINTANILHA, 2014). Foi verificado que concentrações acima de 40% (m/v) de GA não foi encontrada boa reprodutibilidade na formação dos filmes.

Conforme Otero *et al.* (1998) já relataram a possibilidade da formação de compósitos semicondutor de PANi por meio eletroquímico na presença de polieletrólito aniônico solúvel, o que corrobora para a efetividade do compósito PANi/GA. GA possui ácidos urônicos na sua estrutura sendo considerada um polieletrólito aniônico que libera H^+ em meio aquoso. Na Figura 12 está demonstrado o comportamento dos compósitos com concentração de 10, 20 e 30% (m/v) do polissacarídeo e da PANi ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) formado. O compósito com 20% (m/v) de GA apresentou melhor perfil eletroquímico, e um crescimento com boa reprodutibilidade.

Figura 12 - Voltamogramas cíclicos de síntese do compósito PANi/GA em meio ácido, com janela de potencial de -0,2 a 1,2 V, 10 mV s^{-1} com diferentes concentrações de GA



Fonte: Elaborada pela autora.

Quintanilha *et al.* (2014) relataram que a concentração de GA pode influenciar a formação de estruturas hidrofóbicas que contribui para o crescimento da PANi, pois atuam como área de interação. Um dos pontos positivos desse estudo é que a presença do polissacarídeo em concentração otimizada pode afetar na conformação do polímero condutor, impedindo a formação de estrutura de fenazina, que prejudica a sua eletroatividade.

Durante o processo de eletropolimerização, o polieletrólito foi incorporado à matriz polimérica condutora, resultando em aumento da área superficial. A GA é um polieletrólito e possui caráter polianiônico, proporcionando grande número de sítios disponíveis para interações coulômbicas com contra-íons (QUINTANILHA, 2014).

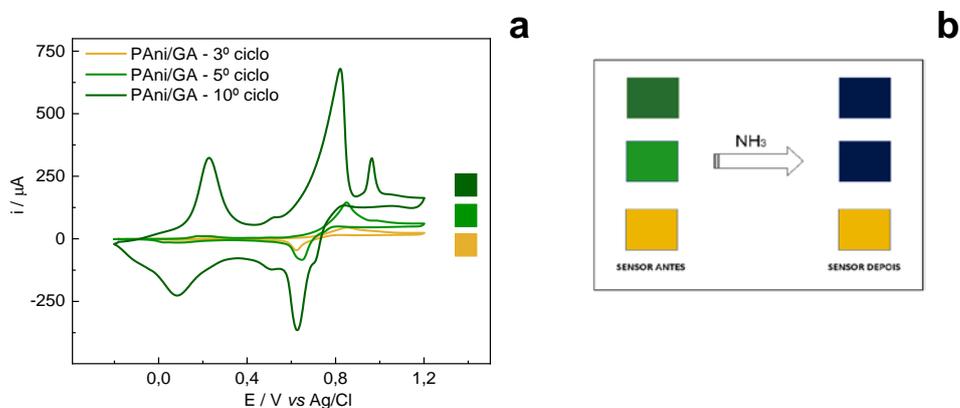
A formação do compósito é justificada pelas fortes interações de ligações de hidrogênio entre PANi e GA. Com o aumento da concentração do polissacarídeo é possível uma diminuição da intensidade das ligações de hidrogênio, provavelmente em decorrência do impedimento estérico ao redor dos locais de NH do polímero condutor (TIWARE, 2007; QUINTANILHA *et al.*, 2014).

5.2.2 Ciclos de varredura

Análises variando o número de ciclos (1 a 10) foram realizadas no intuito de observar o crescimento do compósito e da PANi isolada para análise comparativa. Constatou-se que o crescimento do filme visualmente esverdeado (sal esmeraldina) na superfície do eletrodo, só foi possível a partir do 3º ciclo para os filmes de PANi e do 5º ciclo para os filmes formados do compósito (Figura 13).

À medida que ocorre a deposição do filme, conseqüentemente, ocorre o escurecimento da cor. Por mais que o 10º ciclo apresente a maior corrente, a sua utilização como um indicador colorimétrico para gás de amônia se torna mais difícil (Figura 13b). Logo, o 5º ciclo apresentou uma melhor característica para mudança de cor perceptível, devido filme formada ser menos espessa possibilitando uma melhor mudança de coloração. A quantidade de ciclos de varredura no processo de deposição é considerada essencial para uma futura aplicação e melhor resposta do compósito (MAZEIKIENE; MALINAUSKAS, 2002).

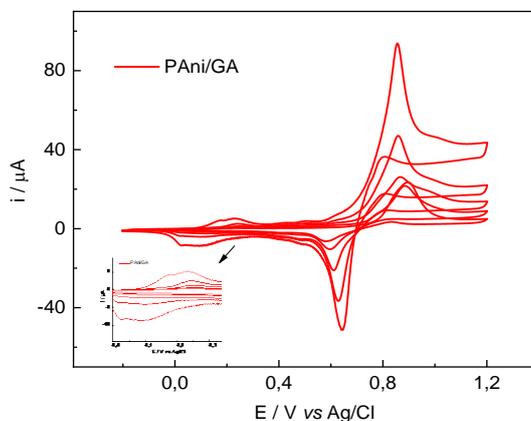
Figura 13 - Voltamogramas do crescimento do compósito PAni/GA em faixa de potencial de -0,2 a 1,2 V a 10 mV s^{-1} (a). Representação ilustrativa da cor do compósito antes e após a presença de gás de amônia (b)



Fonte: Elaborada pela autora.

Contudo neste estudo, a propriedade halocrômica do compósito foi priorizada de forma a atender o objetivo final do estudo. Analisando o crescimento do compósito do 1^o ao 5^o ciclo na Figura 14, notou-se um aumento na faixa de 0,0 a 0,3 V que é atribuída ao processo de interconversão do estado de oxidação da leucoesmeraldina e esmeraldina, responsável pela formação da cor esverdeada durante o processo de síntese (MATTOSO, 1996).

Figura 14 - Voltamogramas de 1 ao 5^o ciclo do compósito PAni/GA em janela de potencial de -0,2 a 1,2 V a 10 mV s^{-1}



Fonte: Elaborada pela autora.

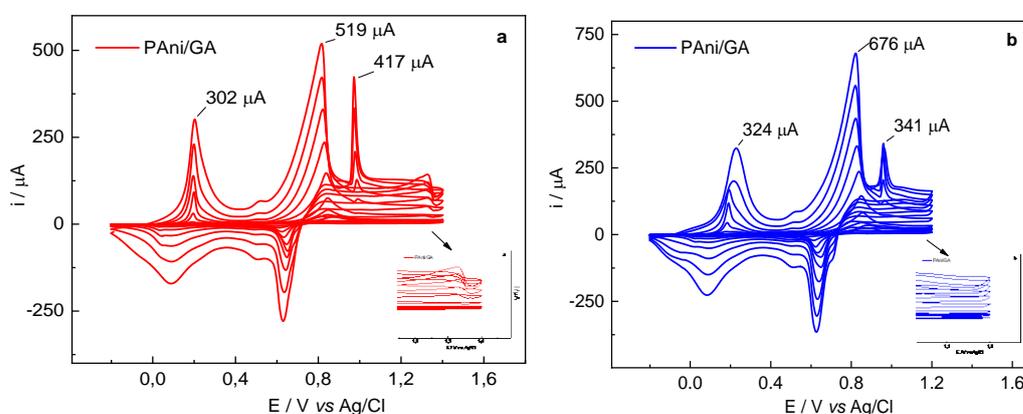
5.2.3 Faixa de potencial

Ao comparar os voltamogramas da Figura 15 do compósito formado por diferentes faixas de potenciais: -0,2 a 1,4 V e -0,2 a 1,2 V, visualizou-se perfis distintos na região 1,2 a 1,4 V, na varredura catódica. Perfil esse possível de uma histerese, resultado de uma superoxidação da PANi.

Estudo como de Mazeikiene e Malinauskas (2002) relatam que potenciais elevados podem acelerar taxa de degradação do filme ou formação de espécies indesejadas no sistema. Potenciais acima de 0,6 V estão relacionados ao aumento da forma oxidada de pernigranilina, refletindo não aumento da taxa de degradação devido ao aumento do conteúdo redox no filme polimérico. Excedendo 0,9 V a degradação é característica, pois a PANi totalmente oxidada de pernigranilina é predominante nesse potencial e a superoxidação do polímero em potenciais relativamente elevados é significativamente dependente da natureza dos ânions incorporados em polímero carregado positivamente.

Em decorrência da relação: maior potencial, maior é o conteúdo da forma oxidada decidiu-se adotar ao longo do trabalho a janela de potencial de -0,2 a 1,2 V, como também adotado em estudo de Oliveira *et al.* (2019). Além disso, observa-se que nesta janela de menor potencial os picos anódicos e catódicos aumentam resultando em uma maior corrente faradaica (Figura 15).

Figura 15 – Voltamogramas da síntese do compósito PANi/GA em diferentes janelas de potenciais (a. -0,2 a 1,4 V; b. -0,2 a 1,2 V)



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 15, observa-se dois pares de picos anódicos e catódicos, caracterizados por valores de potencial de ponto médio de 0,21 e 0,80 V, correspondendo às transições redox leucoesmeraldina/esmeraldina e esmeraldina/ernigranilina no compósito PANi/GA, respectivamente.

Com a diminuição da faixa de potencial, ocorreu uma redução no pico característico da superoxidação de ernigranilina (417 – 341 μA), conseqüentemente, ocorreu o aumento nos picos de interconversão da leucoesmeraldina/esmeraldina (302 – 324 μA) e esmeraldina/ernigranilina (519 – 676 μA).

As condições experimentais na síntese eletroquímica como o eletrólito, solvente, densidade, potencial, natureza do eletrodo, dentre outros, definem de forma direta a estrutura da PANi e/ou compósito (ARSOV; PLIETH E KOÛMEHL, 1998; MAZEIKIENE e MALINAUSKAS, 2002). Logo, a diminuição da janela de potencial foi realizada para evitar efeitos indesejados na estrutura do filme e não prejudicar sua formação, mostrando ser a melhor alternativa para um filme mais condutor.

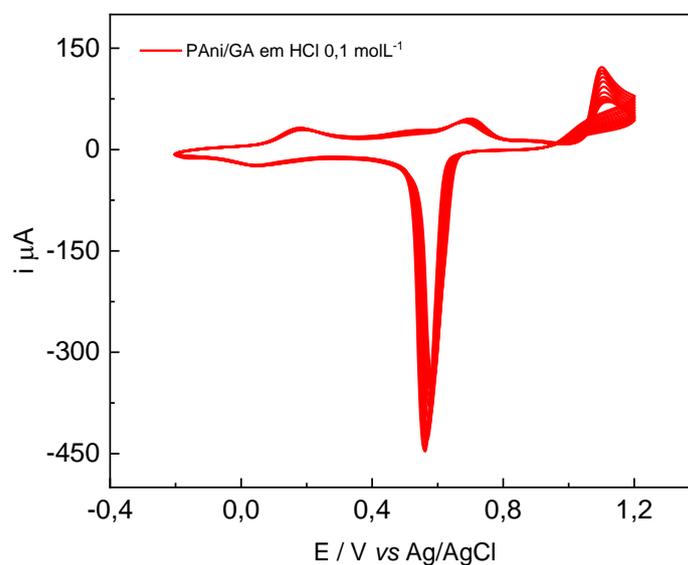
5.2.4 Teste de estabilidade

Após formação do compósito, o filme foi submetido a um meio ácido (HCl 0,1 molL⁻¹) como está mostrado na Figura 16, no intuito de avaliar a estabilidade após várias varreduras consecutivas.

A aplicação de varreduras sucessivas de potencial a 10 mV s⁻¹ na região compreendida entre -0,2 a 1,2 V, mostrou que a intensidade de corrente dos picos anódicos e catódicos não sofreram alteração significativa após 25 ciclos, possuindo um coeficiente de variação de 15%, indicando uma boa estabilidade (Figura 16).

O pico anódico mostrou um pequeno aumento de corrente entre o 1º ciclo e o 25º ciclo, estando esse aumento relacionado ao meio ácido da amostra, enquanto no pico catódico visualizou-se uma pequena redução de corrente entre os ciclos (FURTADO, 2013).

Figura 16 - Estabilidade eletroquímica do compósito em função do número de varreduras em meio ácido (HCl 0,1 molL⁻¹) janela de -0,2 a 1,2 V a 10 mV s⁻¹



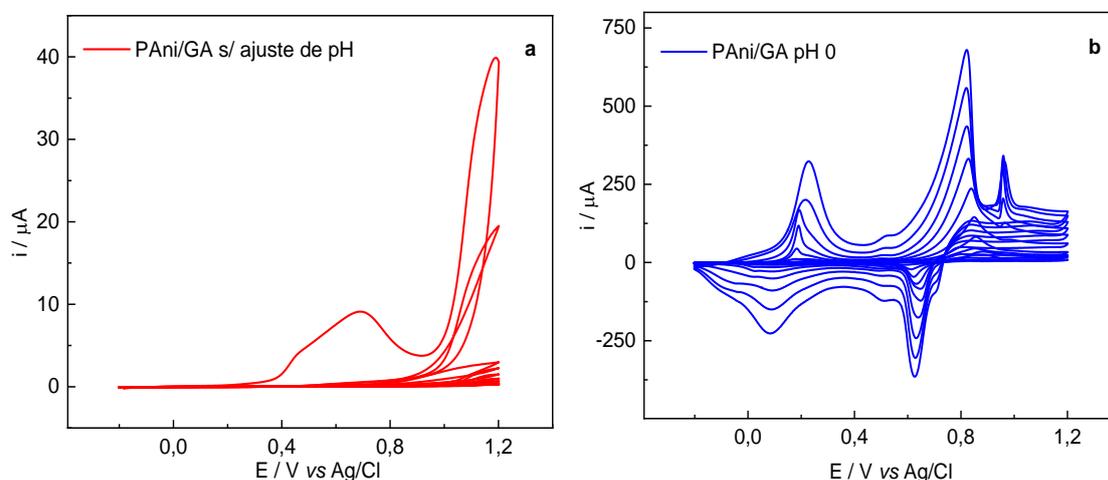
Fonte: Elaborada pela autora.

5.2.5 pH

O estudo de pH foi realizado para avaliar a influência no processo de síntese do compósito (Figura 17). Estudos como de Oliveira (2020), Eiras (2007) e Hussain e Kumar (2003) relatam melhores condições para o crescimento e polimerização da anilina em meio ácido. Visando o estudo da adição do polissacarídeo para um melhor desempenho do filme condutor, as mesmas condições de velocidade (10 mV s⁻¹) e janela voltamétrica (-0,2 a 1,2 V) foram adotadas neste estudo.

A otimização do pH para a eletrossíntese de PAni/GA ocorreu com a adição de HCl (PA) faixa de pH: 5,81 (sem ajuste de pH) e 0,0. Em meio ácido, a solução de Ani/GA apresentou diminuição na viscosidade, o que facilitou o manuseio das altas concentrações utilizadas inicialmente.

Figura 17 - Voltamograma cíclico do perfil eletroquímico do compósito Pani/GA: (a) sem ajuste de pH (5,81) e (b) com ajuste de pH (pH 0), 10^o ciclo em janela de potencial de -0,2 a 1,2 V, 10 mV s⁻¹



Fonte: Elaborada pela autora.

Os voltamogramas acima demonstraram que com o ajuste do pH para um meio mais ácido, as curvas voltamétricas tiveram um perfil voltamétrico totalmente distinto, com um aumento na densidade de corrente, indicando uma maior atividade eletroquímica. Isso pode ter acontecido devido o possível aumento do transporte de carga, podendo resultar em um incremento na massa molecular do compósito formado como já relatado nos trabalhos de Eiras (2007) e Oliveira, (2020).

A reação de eletrossíntese no meio sem a correção de pH, não proporciona a formação do polímero condutor, conseqüentemente do compósito. No voltamograma (Figura 17a) não ocorre a formação dos picos característicos da oxidação e redução da anilina, diferente da Figura 17b, conseqüentemente não se tem a oxidação do polímero condutor na superfície do eletrodo, apenas uma deposição discreta, possivelmente da GA. Além disso, o filme (Figura 17a) passivou logo após o primeiro ciclo.

Estudos como o de Gilbert (2002) e Oliveira (2020) demonstraram que, a variação do pH influencia de forma direta na oxidação do polímero condutor, em meio fortemente ácido, principalmente em pH < 2,5, a condutividade do polímero se torna acima de 10⁻³ Scm⁻¹. Experimentalmente o

aumento do pH pode promover a diminuição do potencial do pico de oxidação e/ou redução, e da corrente de pico, o que não se é desejado (MATTOSO, 1996).

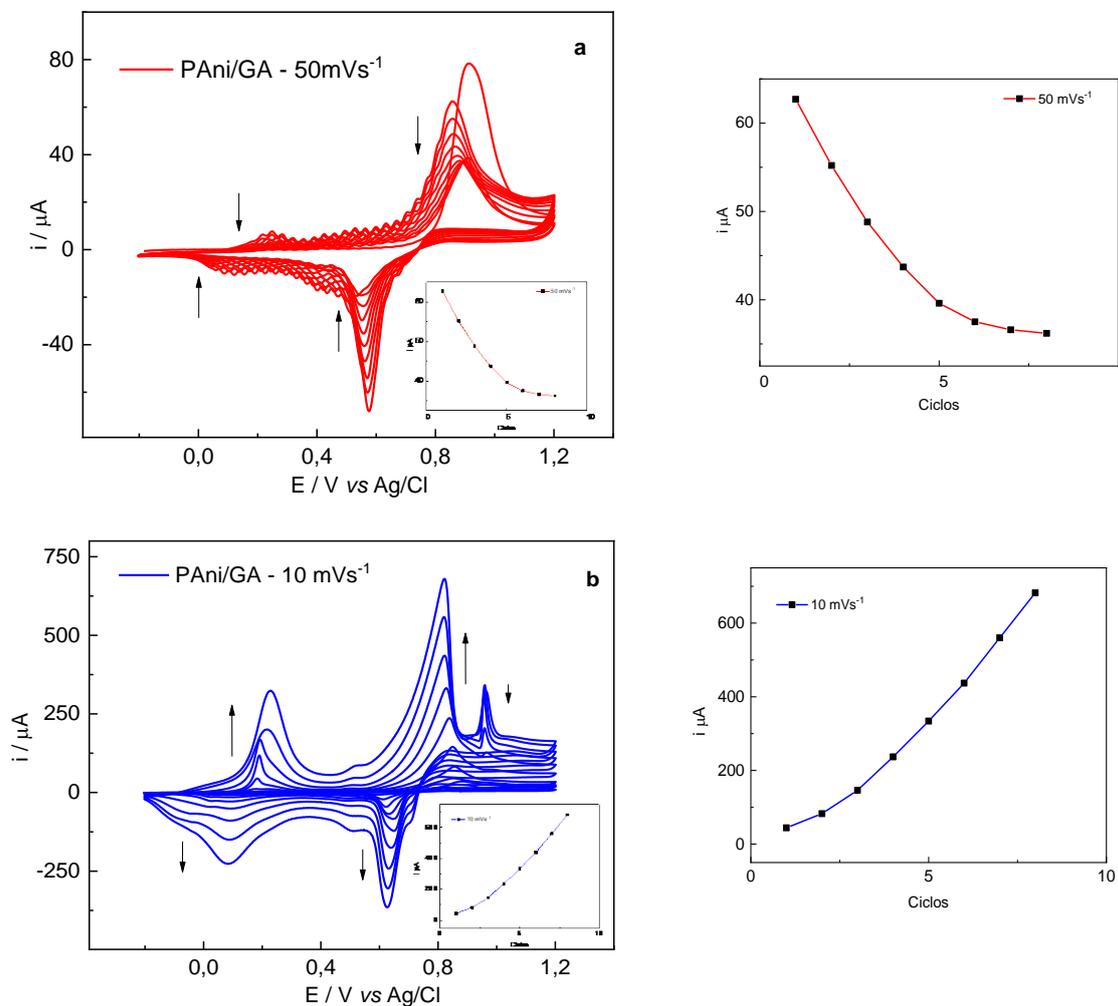
O processo de polimerização/crescimento do filme sofre influência do ácido utilizado. A natureza química do dopante não afeta apenas a eletroatividade, mas influência nas propriedades estruturais da superfície e da massa. A escolha do dopante torna-se essencial para síntese, pois ele pode modular a condutividade elétrica e as propriedades estruturais da superfície (GUIMARD; GOMEZ; SCHMIDT, 2007; VERAS, 2020). Guimar (2007) descreveu que os dopantes podem apresentar natureza diversas, exemplo deles seriam íons de sal, polímeros incluindo polissacarídeos, proteínas e peptídeos. Sendo que os dopantes auxiliam como “amarras” permitindo uma possível modificação do polímero condutor. Os ânions cloreto são comumente mais utilizados por causa da sua boa compatibilidade, tornando assim, válida a sua aplicação para o desenvolvimento do compósito (OLIVEIRA, 2020).

5.2.6 Velocidade de varredura

A velocidade do processo de eletrossíntese influência de forma significativa na construção e estrutura final do filme. Na Figura 18 foram avaliadas duas velocidades (50 e 10 mV s^{-1}) para o processo de eletropolimerização. Durante os ensaios, observou-se que ensaios realizados com velocidade de 10 mV s^{-1} (OLIVEIRA, 2018) ocasionou formação do filme esverdeado, diferindo totalmente quando se teve o aumento da velocidade da varredura para 50 mV s^{-1} que não apresentou formação do filme (OLIVEIRA, 2020).

Ao utilizar a velocidade de 50 mV s^{-1} (Figura 18a) notou-se com o perfil voltamétrico que o processo é muito abrupto, o que gera a formação de um filme mais resistivo e não condutor. Por mais que ocorra o aumento na quantidade de ciclos, não é possível a visualização do filme, além de sofrer diminuição da densidade da corrente a cada novo ciclo.

Figura 18 - Voltamogramas cíclicos da influência da velocidade em (a) 50 mV s^{-1} e (b) 10 mV s^{-1} na formação do compósito PAni 0,2 mol L^{-1} / GA 20% em 10 ciclos. Insert se refere a potencial 0,85 V



Fonte: Elaborada pela autora.

É notória a diferença dos picos de corrente nas duas velocidades avaliadas neste estudo. Observa-se que no compósito formado com velocidade mais lenta, é evidente a formação dos pares de oxidação/redução na região 0,2 e 0,06 V, respectivamente. Esses pares são característicos da interconversão entre os estados de oxidação da leucoesmeraldina (cor amarela) e esmeraldina (verde), podendo ocorrer o deslocamento do pico devido a solução encontrar-se em um meio muito ácido (MATTOSO, 1996; OLIVEIRA, 2020).

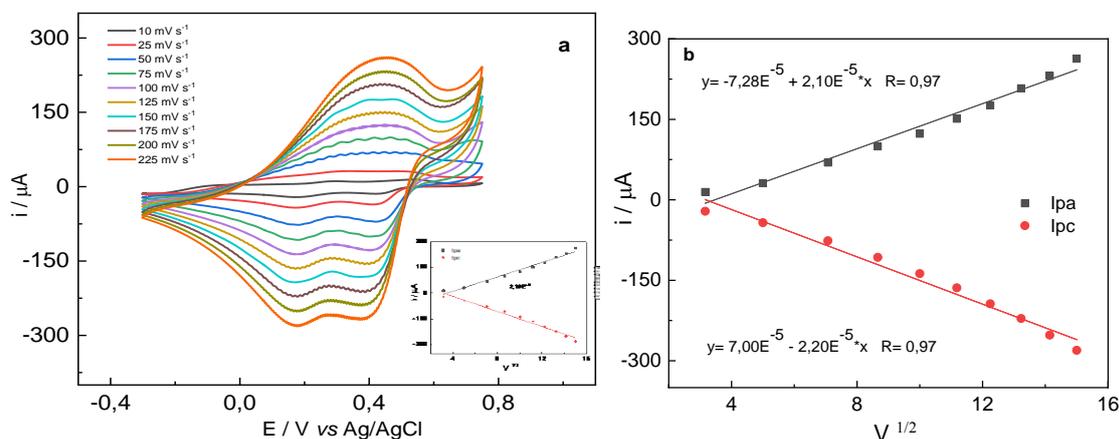
O aumento gradativo da amplitude dos picos redox e o pequeno deslocamento do potencial de oxidação indicou a formação de um filme com boas características condutivas, perfil este encontrado no compósito formado na menor velocidade. Sob baixa velocidade, o processo irá depender da formação do polímero/polímero na superfície do eletrodo e não da transferência de elétrons do monômero, o que gerou como resposta um melhor perfil na utilização da velocidade de 10 mV s^{-1} .

5.2.7 Estudo do compósito em diferentes velocidades de varredura

O experimento de variação da velocidade de varredura foi realizado no intervalo de 10 a 225 mV s^{-1} , com o objetivo de avaliar o grau de reversibilidade e a natureza do transporte do compósito para a superfície do eletrodo. Observa-se na Figura 19a que houve uma separação dos picos catódicos e anódicos com o aumento gradativo da velocidade, indicando que a velocidade de transferência de carga não é rápida. O deslocamento de potenciais dos picos catódicos e anódicos foi pequena, o que não gerou grandes deformações no seu perfil voltamétrico (PERNAULT, 1999; KONG, BOOPATHI e SHIM, 2003).

A correlação linear entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade (I_p vs $v^{1/2}$), mostra (Figura 19b) um comportamento similar àqueles onde o processo é controlado pela difusão das espécies eletroativas à superfície do eletrodo (NECTOUX, 2012). Porém, o potencial do pico (E_p) é dependente da velocidade, além da variação do pico (ΔE_p), em velocidades mais altas e variar até $75/n \text{ mV}$, caracterizando-o como um sistema quase-reversível, já que em sistemas reversíveis o ΔE_p é aproximadamente 59 mV n^{-1} , e irreversíveis o $\Delta E_p \leq 48 \text{ mV/n}$ com a ausência de picos catódicos ou anódicos (DE SOUZA, 2011; TOLEDO, 2006).

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos do compósito de PANi/GA (a) em diferentes velocidades de varredura (10 a 220 mV s⁻¹) em K₃[Fe(CN)₆] 4 mmol L⁻¹ e KCl 1 mol L⁻¹; (b) gráficos de I_p versus V^{1/2} para os picos anódicos (I_{pa}) e catódicos (I_{pc})



Fonte: Elaborada pela autora.

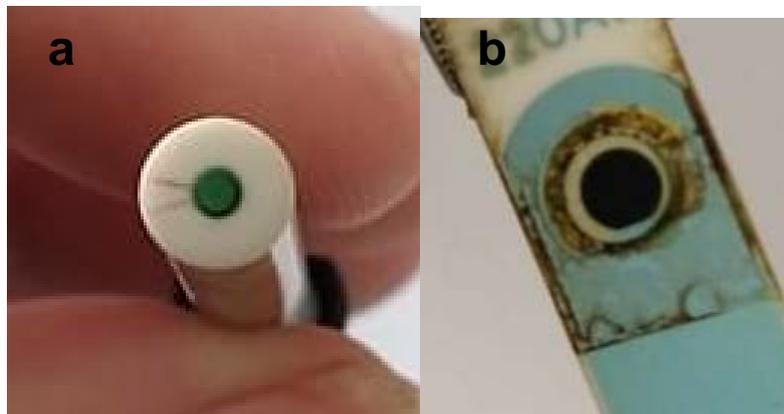
5.3 Detecção de vapor de amônia e análise colorimétrica em eletrodo de ouro impresso

A PANi já é utilizada como indicador para a detecção de vapores de amônia, pois o sal esmeraldino apresenta uma região que permite uma interação de forma adequada para que os vapores de amônia estabeleçam uma ligação de coordenação protonada na cadeia, por meio do nitrogênio de ambos os compostos (KUKLA, SHIRSHOV e PILETSKY, 1996; NICOLAS-DEBARNOT, PONCIN-EPAILLARD, 2003; TANGUY, THOMPSON e YAN, 2018).

A conversão do sal esmeraldino PANi/GA (coloração esverdeada) para base esmeraldina PANi/GA é visualmente verificada pela mudança da coloração azulada. A intensidade da mudança de cor depende da concentração de hidróxido de amônio (TANGUY, THOMPSON e YAN, 2018).

Imagens expositivas da coloração esverdeada do compósito crescido em superfície de ouro convencional e em eletrodo impresso (EI) podem ser vistos na Figura 20. No estudo realizado em eletrodo impresso (EI) observou-se um escurecimento significativo do compósito

Figura 20 – Imagem do composto depositado em superfície de ouro em eletrodo convencional e impresso, respectivamente



Fonte: Elaborada pela autora.

É importante salientar que as superfícies dos dois eletrodos são diferentes, sendo EI de área superior ao EC, o que possibilita ajustes para viabilizar a utilização do composto como sensor. Neste trabalho, foi utilizado eletrodo impresso nos ensaios analíticos de halocromismo na presença de amônia em razão de ser um eletrodo com características comerciais (descartável e custo relativamente menor) e área geométrica mais compatível com a área exigida da amostra por um colorímetro convencional para a realização dos ensaios.

Os filmes (PAni e PAni/GA) sintetizados em eletrodo impresso tornaram mais difícil a visualização da cor esverdeada, porém foi observada. O processo de mudança na coloração do sensor, sugere que os átomos de nitrogênio das cadeias do polímero atuem como centros de adsorção de moléculas de amônia (TANGUY, THOMPSON e YAN, 2018), após exposição no composto. Dessa forma, os filmes PAni/GA (Figura 20) mantiveram as características do processo de protonação e desprotonação na presença de átomos de nitrogênio.

O tempo de exposição a amônia pode ser significativo no que se refere a reversibilidade do filme. Estudos como de Tanguy, Thompson e Yan (2018) relatam que os filmes PAni após exposição acima de uma hora dos

vapores tornam irreversível ou sofrem danificações na tentativa de uma nova aplicação. Segundo os autores, os filmes a base de PANi exibem uma repetibilidade limitada, possibilitando o acúmulo de cátions de amônio dentro dos filmes poliméricos, além do envelhecimento natural do filme ser um outro fator.

A diferença total da cor (ΔE) foi avaliada para visualizar o comportamento do compósito, principalmente, após exposição a vapor de amônia, onde ΔE_a é a variação do filme antes da exposição ao vapor utilizando a PANi como controle, o ΔE_d é a variação do filme após a exposição ao vapor com o compósito inicial, sendo o controle.

Os resultados obtidos de ΔE_a : 0,38 e ΔE_d : 0,93 demonstraram que ΔE teve um aumento gradual com a mudança de cor que os olhos humanos dificilmente poderiam distinguir. A mudança de coloração pode ser observada a olho nu (não treinado e experiente) quando o valor de ΔE é maior que 3 (MACEDO, L. L. *et al.*, 2011). De acordo com o Tassanawat *et al.* (2007) e Wang *et al.* (2018), valores de ΔE maiores que 5,0 podem ser facilmente detectados por olhos humanos e ΔE maiores que 12,0 podem implicar em espaços de cores absolutamente diferentes. Dessa forma, a partir do resultado expostos a amostra não apresentou mudança perceptível a olho nu.

A variação de cor do compósito de Pani/GA na presença de gás amônia foi testada em diferentes concentrações do analito (NH_4OH : 50; 25; 12,5 – 6,25; 3,125 mmol L^{-1}), tendo como controle o compósito antes da exposição ao vapor. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 3.

Observou-se que o dispositivo apresentou respostas em todas as concentrações testadas, tendo na menor concentração de vapor de amônia testada variação de cor de 0,52, mostrando que em baixas concentrações, mesmo que de forma não visual, é possível ter respostas colorimétricas com o auxílio de um dispositivo. Dessa forma, menores concentrações de amônia podem ser testadas futuramente para avaliar o funcionamento de forma ampla do sensor colorimétrico.

Tabela 3 – Variação de coloração do ΔE do compósito de PANi/GA crescido em potencial de -0,2 a 1,2 V, por 5 ciclos a velocidade de 10 mV s⁻¹ na presença de vapor de amônio em diferentes concentrações

Concentrações de NH ₄ OH mmol L ⁻¹	ΔE
50	0,93
25	0,68
12,5	0,53
6,25	0,58
3,125	0,52

Fonte: Elaborada pela autora.

Autores como Oliveira *et al.* (2019) desenvolveram um indicador colorimétrico a base de polianilina no qual relataram que o filme formado apresentou limite de detecção de 0,05 mol L⁻¹, resposta esta inferior ao deste trabalho, além de utilizarem uma carta de cores para determinar a presença de vapor de amônia. Por mais que os indicadores sejam substâncias capazes de identificar a ausência, presença ou grau de reação química no meio (KERRY; GRADY; HOGAN, 2006; AZEREDO, 2012), eles não apresentam receptores e transdutores, podendo gerar informações superfícies e faixas de limites inferiores de detecção. Outros fatores devem ser levados em consideração como, portabilidade, sensibilidade, estabilidade dimensional, flexibilidade e custo de fabricação quando comparado a outros dispositivos comerciais.

5.4 FT-IR por ATR do compósito em eletrodos impressos

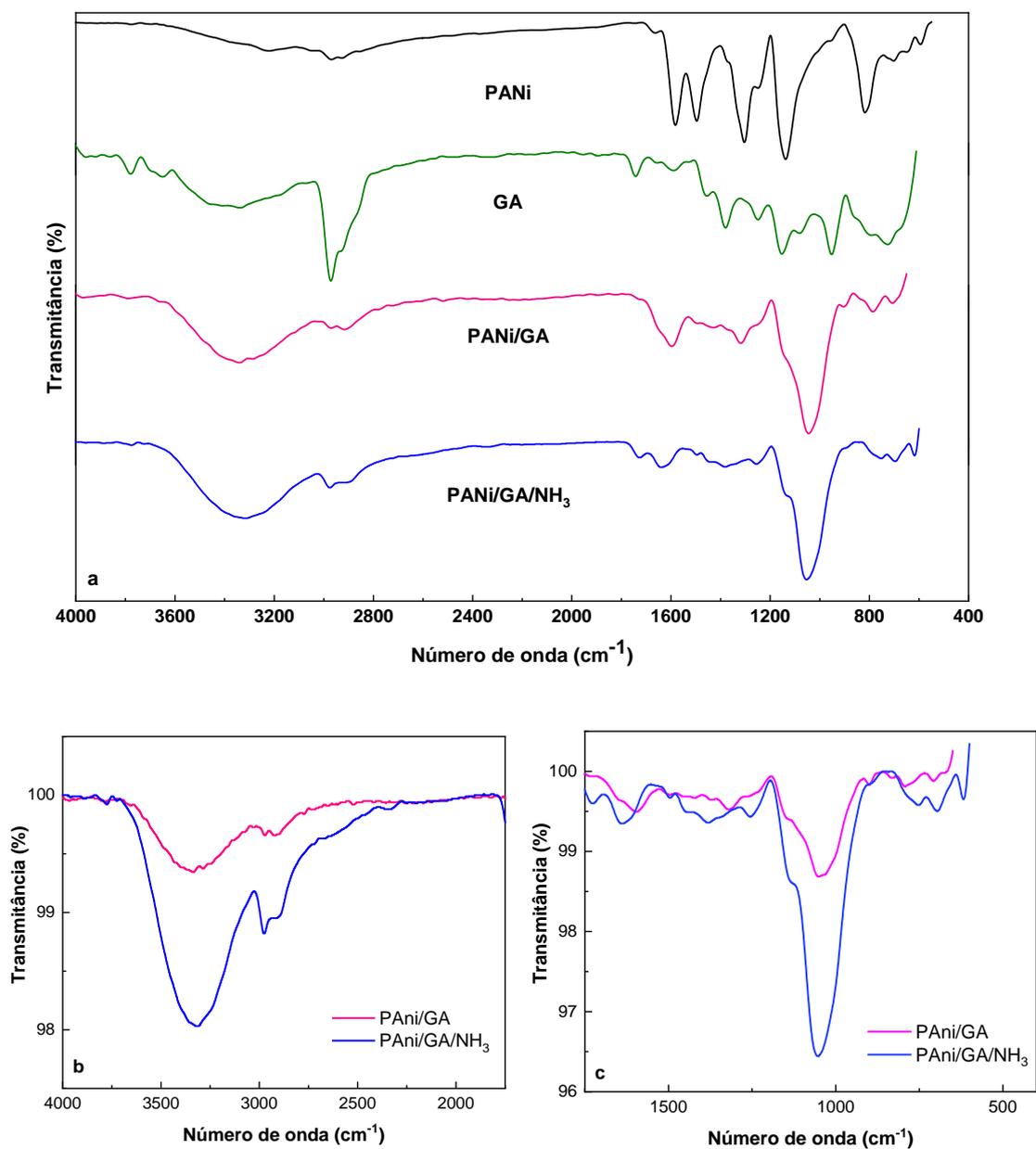
Os espectros ATR-FTIR de PANi, GA, compósito PANi/GA e compósito após exposição ao vapor de amônia são apresentados na Figura 21.

O espectro de PANi mostra picos em 1582 cm^{-1} e 1496 cm^{-1} que são atribuídos à vibração de alongamento C=C dos anéis quinoide e benzenoide, respectivamente. Além disso, a banda em 1248 cm^{-1} é devido ao modo de alongamento C-N das unidades benzenoides (ABUALI; ARSALANI; AHADZADEH, 2020). As vibrações do grupo imina protonada são identificadas no pico de 1137 cm^{-1} , responsáveis pela condutividade da PANi (FERNANDO; VEDHI, 2020). Por fim, nas regiões entre $769\text{-}593\text{ cm}^{-1}$ mostram picos relacionados à deformação fora do plano de C-H na unidade benzenoide.

A GA apresenta banda na faixa de $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ referente ao alongamento do grupo hidroxila (-OH) característico de polissacarídeos, assim como estiramento simétrico e assimétrico (C-H) na faixa de 2931 cm^{-1} . A banda localizada em 1646 é relacionada à carbonila (-COO⁻) de ácido carboxílicos (derivados de ácidos urônicos), enquanto a bandas nas faixas de $1430\text{-}1215\text{ cm}^{-1}$ são referentes às ligações C-O (VELAYATI *et al.*, 2021). Por fim, as bandas 1056 cm^{-1} , 657 cm^{-1} e 546 cm^{-1} podem ser atribuídas à arabinogalactana, à ligação galactose α 1-4 e à ligação manose 1-6, respectivamente (EL-BATAL *et al.*, 2020).

Comparado a PANi/GA com a GA pura, a maior intensidade na faixa de $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ pode estar relacionada às ligações de hidrogênio entre grupamento amina da PANi com os grupos (-OH) da GA (GONÇALVEZ *et al.*, 2021). Além da possível sobreposição dos estiramentos (-OH) e (N-H). O pico correspondente ao grupo imina da PANi mudou de 1120 cm^{-1} para 1038 cm^{-1} , comportamento também evidenciado por Sulaiman e Al-Farga, (2020). A mudança pode ser atribuída à ligação de hidrogênio entre a GA e o grupo imina das cadeias de PANi. Após exposição ao vapor de amônia o espectro do compósito foi analisado e observou-se que a forma verde esmeralda condutora foi convertida em uma base azul esmeralda não condutora.

Figura 21 - Espectros FT-IR da PANi ([0,2] mol L⁻¹), GA ([GA] = 20%), compósito PANi / CG ([Ani] = 0,2 mol L⁻¹ + [GA] = 20%) e compósito após a presença de vapor de amônia. a: panorama geral; b: região de 4000 a 1500 cm⁻¹; c: 1500 a 500 cm⁻¹



Fonte: Elaborada pela autora.

Os modos de 1592 e 1497 cm⁻¹ no compósito mostraram uma mudança para o azul no deslocamento de um dos picos para 1638 e 1497 cm⁻¹,

além do aparecimento de um novo pico na região de 1728 cm^{-1} . O pico 1638 cm^{-1} referente ao grupamento quinoide, além do descolamento teve aumento na intensidade. Na região dos benzenóides ($769\text{ a }593\text{ cm}^{-1}$) e no estiramento do grupo imina (1053 cm^{-1}) ocorreu o aumento da intensidade em função do aumento das interações C-H e N-H, respectivamente (CHABUKSWAR; PETHKAR; ATHAWALE, 2001; TRCHOVA *et al.*, 2004).

5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

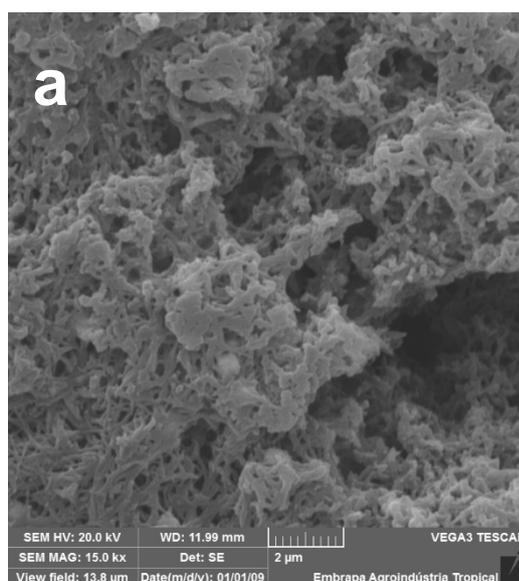
A caracterização morfológica dos filmes foi realizada por MEV. Na Figura 18 estão as imagens microscópicas do filme de PANi, PANi/GA, GA crescidos por voltametria cíclica, e, a superfície do eletrodo de impresso de ouro limpa (Au).

O filme formado somente pela PANi (Figura 18a), apresenta partículas de grande tamanho e superfície irregular, características estas semelhantes às já descritas na literatura, corroborando com o trabalho de Xu *et al.* (2015). Para o filme de PANi, com grande tamanho de partícula, a área de reação eficiente será seriamente reduzida devido à sua pequena área específica (OLIVEIRA, 2020). Sabe-se que as condições de eletropolimerização influenciam a morfologia dos filmes obtidos, interferindo na forma como as cadeias se arranjam sobre o substrato (MATTOS, 2016). O filme formado por GA (Figura 18b) apresentou morfologia rugosa, camada mais uniforme que o filme formado somente por PANi e grânulos em sua extensão.

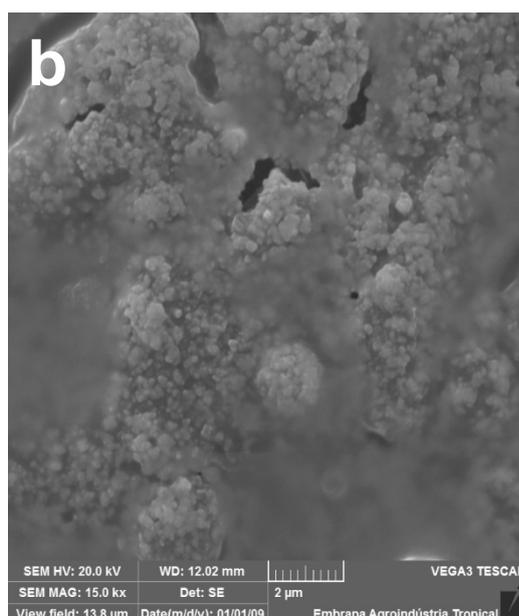
O compósito de PANi/GA (Figura 18c) crescido por voltametria cíclica exibiu uma morfologia compacta apresentando pequenos glóbulos na superfície. Esta morfologia característica do compósito, pode facilitar a entrada de gases nessas cavidades (OLIVEIRA, 2020), podendo resultar em um melhor aprisionamento (adsorção) e detecção de vapores. A combinação da PANi/GA através de ligações eletrostáticas formadas pelo processo de voltametria cíclica, favoreceram a síntese do compósito no eletrodo. A interação entre polissacarídeos e polímeros condutores pode possibilitar uma melhor estabilização e bom desempenho eletroquímico, ampliando o potencial de aplicações (ZHOU *et al.*, 2018.; PETROV *et al.*; 2010, SHI *et al.*, 2013). Por este

motivo, trabalhos como este são necessários, pois possibilitam a interação entre PANi e outros materiais como polímeros de origem vegetal para formação de um filme condutor com áreas mais compactas.

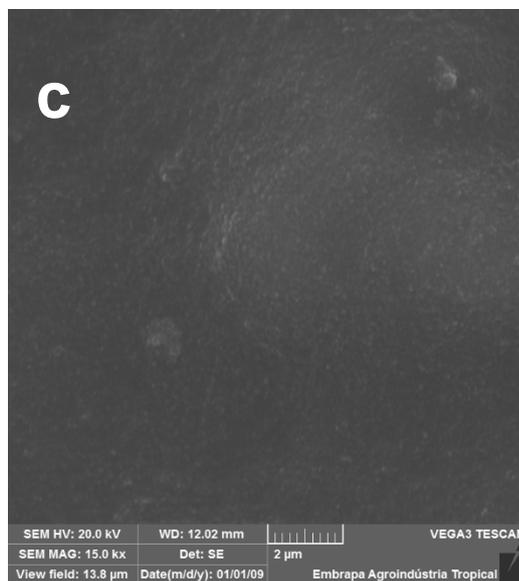
Figura 22 - Imagens de MEV para filmes de: a - PANi, b - GA, c - PANi/ GA, crescidos por voltametria cíclica, e, d - superfície do eletrodo de impresso de ouro (Au)



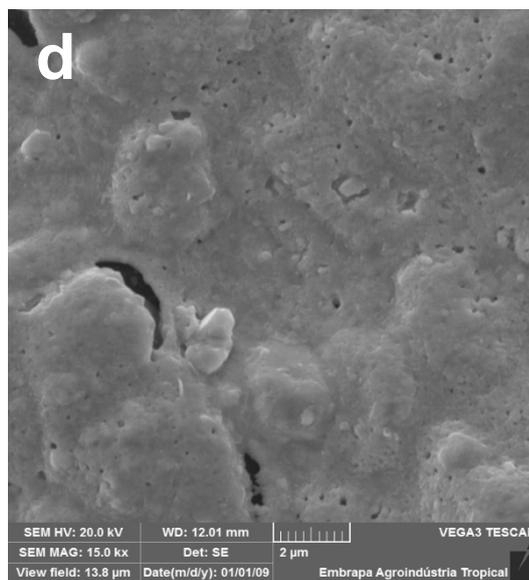
PAni



GA



PAni/GA



Au

Fonte: Elaborada pela autora.

6 CONCLUSÃO

A goma arábica mostrou ser um eficiente polieletrólito para os processos de polimerização da anilina. A otimização realizada nesse estudo, demonstrou as melhores condições para a síntese do compósito, além de determinar a melhor concentração de polissacarídeo para obtenção de um filme compósito com boa estabilidade eletroquímica e condutividade.

A propriedade halocrômica do filme crescido em eletrodo impresso foi reduzida quando comparada a superfície de eletrodo convencional, porém houve alteração da cor dos filmes detectada por colorímetro na presença de amônia em baixa concentração e estudos posteriores podem ser realizados a fim de determinar o limite de detecção e outros parâmetros analíticos.

Caracterizações espectroscópica (ATR - FTIR) e morfológica (MEV) comprovaram a modificação e formação do compósito. A incorporação do polissacarídeo no filme induziu à formação de cadeias de PAni mais lineares, além de melhorar a solubilidade do polímero condutor, utilizando menos solvente inorgânico (HCl) para dopagem. Em suma, o FTIR corroborou para comprovação na mudança de coloração após exposição à vapor de amônia.

Deste modo, o trabalho se torna promissor para aplicação e desenvolvimento comercial de um sensor colorimétrico para amônia, além de ser o primeiro trabalho descrito na literatura que produziu um compósito de goma arábica e polianilina por meio eletroquímico.

REFERÊNCIAS

- ABUALI, M.; ARSALANI, N.; AHADZADEH, I. Investigation of electrochemical performance of a new nanocomposite: CuCo₂S₄/Polyaniline on carbon cloth. **Journal of Energy Storage**, v. 32, p. 101694, 1 dez. 2020.
- ANJU, V.P.; JITHESH, P.R.; NARAYANANKUTTY, S.K. Sensors and Actuators A: Physical A novel humidity and ammonia sensor based on nanofibers / polyaniline / polyvinyl alcohol. **Sensors Actuators A. Phys.** 285, 35–44. 2019.
- ARANTES, C.; ROCCO, M. L. M.; DA CRUZ, A. G. B.; ROCCO, A. M. Dessorção iônica e degradação de filmes de polipirrol dopado com dodecilsulfato induzidas por elétrons de alta energia. **Química Nova**, 31, 61, 2008.
- ARRIGAN, D.; BARTLETT, P. A scanning force microscopy study of poly (phenol) films containing immobilized glucose oxidase. **Biosensors and Bioelectronics**, 13, 293-304, 1998.
- AZEREDO, H. M. C. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. 2. ed. rev. ampl. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.
- BRAGA, L, R.; PERES, L. Novas tendências em embalagens para alimentos: revisão. **Boletim Ceppa, Curitiba**, v.28, nº 1, 69-84, 2010.
- BIJI, K. B.; RAVISHANKAR, C. N.; MOHAN, C. O.; GOPAL, T. S. Smart packaging systems for food applications: a review. **Journal of food science and technology**, v. 52, n. 10, p. 6125-6135, 2015.
- BITTENCOURT, J. C. **Production and characterization of Poly (vinyl alcohol) conductive nanofibers with Polyaniline (PVA / PANI) for use in ammonia gas sensors**. 2017. 59f. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (Dissertação de Mestrado), Universidade Estadual Paulista (UNESP), Presidente Prudente, 2017.
- CHABUKSWAR, V. V.; PETHKAR, S.; ATHAWALE, A. A. Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 77, n. 3, p. 657-663, 2001.
- CONG, H. N.; DE LA GARZA GUADARRAMA, V.; GAUTIER, J.; CHARTIER, P. Ni_xCo_{3-x}O₄ mixed valence oxide nanoparticles/polypyrrole composite electrodes for oxygen reduction. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, 5, 35-40, 2002.
- CORNELSEN, P.A.; QUINTANILHA, R.C.; VIDOTTI, M.; GORIN, P.A.J.; SIMASTOSIN, F.F.; RIEGEL-VIDOTTI, I.C. Native and structurally modified gum arabic: Exploring the effect of the gum's microstructure in obtaining electroactive nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, 119, 35–43, 2015.

DE OLIVEIRA, R. C.; ROMERO, F. B.; ALVES, C. R.; BISWAS, A.; CHENG, H. N.; FURTADO, R. F. Filmes de polianilina (PAni) eletropolimerizados sobre superfície de ito para uso como indicador colorimétrico para detecção da amônia: polimerização de filmes de PAni como indicador da presença de amônia. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, 17(1). 2019.

DESHMUKH, M. A.; GICEVICIUS, M.; RAMANAVICIENE, A.; SHIRSAT, M. D.; VITER, R.; RAMANAVICIUS, A. Hybrid electrochemical/electrochromic Cu (II) ion sensor prototype based on PANI/ITO-electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 248, p. 527-535, 2017.

DE SOUZA, Pedro Henrique Moreno. **Estudos eletroquímicos de complexos de Cu (II) de antibióticos da classe das fluorquinolonas**. 2011. 119f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

DING, H.; RAM, M. K.; NICOLINI, C. Nanofabrication of organic/inorganic hybrids of TiO₂ with substituted phthalocyanine or polythiophene. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 1, 207-13, 2001.

DUDNYK, I.; JANEŇ, E.; VAUCHER-JOSET, J.; STELLACCI, F. Sensors and Actuators B: Chemical Edible sensors for meat and seafood freshness. **Sensors Actuators B. Chem.** 259, 1108–1112. 2018.

EL-BATAL, A. I.; ABD ELKODOUS, M.; EL-SAYYAD, G. S.; AL-HAZMI, N. E.; GOBARA, M.; BARAKA, A. Gum Arabic polymer-stabilized and Gamma rays-assisted synthesis of bimetallic silver-gold nanoparticles: Powerful antimicrobial and antibiofilm activities against pathogenic microbes isolated from diabetic foot patients. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, 169–186, 2020.

FAROOQ, M.; SAGBAS, S.; SAHINER, M.; SIDDIQ, M.; TURK, M.; AKTAS, N.; AND SAHINER, N. Synthesis, characterization and modification of Gum Arabic microgels for hemocompatibility and antimicrobial studies. **Carbohydrate Polymers**, 156, 380–389, 2017.

FERNANDO, J.; VEDHI, C. Synthesis, spectral characterization and electrochemical behavior of oxalic acid doped polyanilines. **Materials Today: Proceedings**, 1-7, 2020.

FERREIRA, A. A. **Multimorfologias de polianilinas hidrocioradas obtidas por síntese química convencional e interfacial**. 2017. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

FURTADO, N.J.S.; FARIAS, E.A.O.; SILVA, J.P.R.; LIMA NETO, S.M.; MAGALHÃES, J.L.; SILVA, J.B.; EIRAS, C.; LEITE, J.R.S.A. Evidenciação e estabilidade eletroquímica do complexo Cr(VI)-alizarina em eletrodo de grafite pirolítico (edge). **53º Congresso Brasileiro de Química**, 2013.

GENOVESE, M. E.; ABRAHAM, S.; CAPUTO, G.; NANNI, G.; KUMARAN, S. K.; MONTEMAGNO, C. D.; ATHANASSIOU, A.; FRAGOULI, D. Photochromic paper indicators for acidic food spoilage detection. **ACS omega**, v. 3, n. 10, p. 13484-13493, 2018.

GONCALVES, J. P.; DE OLIVEIRA, C. C.; DA SILVA TRINDADE, E.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C.; VIDOTTI, M.; SIMAS, F. F. In vitro biocompatibility screening of a colloidal gum Arabic-polyaniline conducting nanocomposite. **International Journal of Biological Macromolecules**, 173, 109–117, 2021.

GUIMARD, N. K.; GOMEZ, N.; SCHMIDT, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. **Prog. Polym. Sci.**, 32, 876-921, 2007.

GOLBABAIEI, F.; ISLAMI, F. Avaliação da exposição dos trabalhadores à poeira, amônia e endotoxina em indústrias avícolas na província de Isfahan, Irã. **INDUSTRIAL HEALTH**, 38 (1), 41–46, 2000.

IDRIS, O.H.M.; WILLIAMS, P.A.; AND PHILLIPS, G.O. Characterisation of gum from Acacia senegal trees of different age and location using multidetection gel permeation chromatography. **Food Hydrocolloids**, 12, 4, 379 – 388, 1998.

ISLAM, A.M.; PHILLIPS, G.O.; SLJIVO, A.; SNOWDEN, M.J.; WILLIAMS, P.A. A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. **Food Hydrocolloids**, 11 (4), 493–505 1997.

HALÁSZ, K.; CSÓKA, L. Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) pomace extract immobilized in chitosan for colorimetric pH indicator film application. **Food packaging and shelf life**, v. 16, p. 185-193, 2018.

HEBER, A.; JONES, D.; SUTTON, A. Indoor air quality: Controlling ammonia gas in swine buildings. Purdue University Cooperative: Extension Service. <http://cdc.gov/niosh/nasd/docs4/in98003.html>. 20 Ago. 2002.

HONG, J. S.; JOO, M.; VITTAL, R.; KIM, K.-J. Improved photocurrent-voltage characteristics of Ru (II)-dye sensitized solar cells with polypyrrole-anchored TiO₂ films. **Journal of The Electrochemical Society**, 149, E493-E6, 2002.

HUANG, J.X; KANER, R.B., The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline, **Chemical Communications**, 4, 367-376, 2006.

HUANG, S.; XIONG, Y.; ZOU, Y.; DONG, Q.; DING, F.; LIU, X.; LI, H. A novel colorimetric indicator based on agar incorporated with *Arnebia euchroma* root extracts for monitoring fish freshness. **Food Hydrocolloids**, 90, 198-205. 2019.

HUGUENIN, F.; TORRESI, R. M.; BUTTRY, D. A. Lithium electroinsertion into an inorganic-organic hybrid material composed from V₂O₅ and polyaniline. **Journal of The Electrochemical Society**, 149, A546- A53, 2002.

JAMES, D.; SCOTT, S. M.; ALI, Z.; O'HARE, W. T. Chemical sensors for electronic nose systems. **Microchimica Acta**, 149, 1-17, 2005.

JAHANDIDEH, A.; ASHKANI, M.; MOINI, N. Biopolymers in textile industries. In: **Biopolymers and their Industrial Applications**. Elsevier, 2021. p. 193-218.

KONG, YOUNG-TAE; BOOPATHI, MANNAN; SHIM, YOON-BO. Direct electrochemistry of horseradish peroxidase bonded on a conducting polymer modified glassy carbon electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, 19, 3, 227-232, 2003.

KUKLA, A.L.; SHIRSHOV, Y.M.; & PILETSKY, S.A. Sensores de amônia baseados em filmes sensíveis de polianilina. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 37 (3), 135-140, 1996.

NICOLAS-DEBARNOT, D.; PONCIN-EPAILLARD, F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 475, n. 1-2, p. 1-15, 2003.

KERRY, J.P.; M.N. O'GRADY, M. N.; HOGAN, S. A. Past, current and potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. **Meat Science**, v.74, p.113-130, 2006.

KARTHIK, R.; MEENAKSHI, S. Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. **Chemical Engineering Journal**, 263, 168–177, 2015.

KAUR, M.; DADHICH, B. K.; SINGH, R.; BAGWAIYA, T.; BHATTACHARYA, S.; DEBNATH, A. K.; MUTHE, K.P.; GADKARI, S. C. RF sputtered SnO₂: NiO thin films as sub-ppm H₂S sensor operable at room temperature. **Sensors and actuators B: chemical**, v. 242, p. 389-403, 2017.

KUMAR, L.; RAWAL, I.; KAUR, A.; ANNAPOORNI, S.; Sensors and Actuators B: Chemical Flexible room temperature ammonia sensor based on polyaniline. **Sensors Actuators B. Chem.** 240, 408–416. 2017.

LARIMI, S. G.; DARZI, H. H.; DARZI, G. N. Fabrication and characterization of polyaniline/xanthan gum nanocomposite: Conductivity and thermal properties. **Synthetic Metals**, 162(1-2), 171–175, 2012.

LEE, B. H.; KIM, H. J.; YANG, H. S. Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films. **Current Applied Physics**, v. 12, n. 1, p. 75–80, 2012

LEE, N. Y.; JUNG, Y. K.; PARK, H. G. On-chip colorimetric biosensor based on polydiacetylene (PDA) embedded in photopolymerized poly (ethylene glycol) diacrylate (PEG-DA) hydrogel. **Biochemical Engineering Journal**, v. 29, n. 1-2, p. 103-108, 2006.

LI, Y.; YING, Y.; ZHOU, Y.; GE, Y.; YUAN, C.; WU, C.; HU, Y. A pH-indicating intelligent packaging composed of chitosan-purple potato extractions strength by surface-deacetylated chitin nanofibers. **International Journal Of Biological Macromolecules**, 127, p.376-384, 2019.

MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; EPSTEIN, A. A. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, 18, 1–3, 285–290, 1987.

MACEDO, L. L.; VIMERCATI, W. C.; ARAÚJO, C. D. S.; MARADINI, A. M.; SARAIVA, S. H.; TEIXEIRA, L. J. Q. Banana liqueur made with yacon syrup: evaluation of stability during maturation. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 24, 2021.

MACIEL, V. B.V.; FRANCO, T. T.; YOSHIDA, C. M. P. Sistemas inteligentes de embalagens utilizando filmes de quitosana como indicador colorimétrico de temperatura. **Polímeros**, 22, 4, 318-324, 2012.

MAGALHÃES JR., G.A.; NETO, E.M.; SOMBRA, V.G.; RICHTER, A.R.; ABREU, C. M. W. S.; FEITOSA, J.P.A.; PAULA, H.C.B.; GOYCOOLEA, F.M.; PAULA, R.C.M. Chitosan/*Sterculia striata* polysaccharides nanocomplex as a potential chloroquine drug release device. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 88, p. 244–253, 2016.

MALTA, M.; LOUARN, G.; ERRIEN, N.; TORRESI, R. M. Nanofibers composite vanadium oxide/polyaniline: synthesis and characterization of an electroactive anisotropic structure. **Electrochemistry communications**, 5, 1011-5, 2003.

MATTOS, L. L. **Eletrodos de polianilina para aplicação em pseudocapacitores**. 2017. 148f. Tese de Doutorado (Física). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química nova**, 19, 4, 388-399, 1996.

MCQUADE, D. T.; PULLEN, A. E.; SWAGER, T. M. Conjugated polymer-based chemical sensors. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 7, p. 2537-2574, 2000.

MELLO, H. J. N. P. D.; MULATO, M. Effect of aniline monomer concentration on PANI electropolymerization process and its influence for applications in chemical sensors. **Synthetic Metals**, 239, 66-70, 2018.

MOLINA, J., DEL RIO, A., BONASTRE, J., CASES, F. Electrochemical polymerisation of aniline on conducting textiles of polyester covered with polypyrrole/AQSA. **European Polymer Journal**, 45, 1302-15, 2009.

MUÑOZ, E.; COLINA, Á.; HERAS, A.; RUIZ, V. Electropolymerization and characterization of polyaniline films using a spectroelectrochemical flow cell. **Analytica Chimica Acta**, v. 573, p. 20-25, 2006.

NECTOUX, A. da S. **Desenvolvimento do sensor eletroquímico ACeI/TiO₂/Sb₂O₅/BQ e aplicação na determinação de ácido ascórbico na presença de interferentes.** 2012, 48f. Trabalho de Conclusão (Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

OILIVEIRA, M. R. F. **(Nano)compósitos baseados em polissacarídeo de goma de cajueiro incorporado a polipirrol e polianilina para o desenvolvimento de sensores.** 2020. 117f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2020.

OLIVEIRA, R. D.; PSCHIEDT, J.; SANTOS, C. S.; FERREIRA, R. T.; MARCINIUK, G.; GARCIA, J. R.; VIDOTTI, M.; MARCHESI, L. F.; PESSOA, C. A. Electrochemical performance of pH sensor based on LbL films of polyaniline-gum Arabic nanocomposite and graphene oxide. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 167, n. 4, p. 047505, 2020.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; DE ALMEIDA, V. G.; RITTA, A. G. S.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, 5(4), 516-537. 2013.

PAULA, H.C.B.; SOMBRA, F.M.; CAVALCANTE, R.F.; ABREU, F.O.M.S.; PAULA, R.C.M. Preparation and characterization of chitosan/cashew gum beads loaded with Lippia sidoides essential oil. *Materials Science and Engineering: C*, v. 31, p. 173–178, 2011.

PEREIRA, R. P.; WARDELL, J. L.; ROCCO, A. M. Electrosynthesis and characterisation of polypyrrole doped with [Bi (dmit) 2]⁻. *Synthetic metals*, 150, 21-6, 2005.

PERNAUT, J. M.; MATENCIO, T. Desenvolvimento e aplicação de células eletroquímicas em camada delgada. **Química Nova**, 22, 6, 899-902, 1999.

PETROV, P.; GEORGIEV, G.; MOMEKOVA, D.; MOMEKOV, G.; TSVETANOV, C.B. UV-assisted grafting of polymers: A method towards biocompatible carbon nanotubes. **Polymer**, 51 (12), 2465–2471, 2010.

QUINTANILHA, R. C.; ORTH, E. S.; GREIN-IANKOVSKI, A.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C.; VIDOTTI, M. The use of gum Arabic as “Green” stabilizer of poly (aniline) nanocomposites: A comprehensive study of spectroscopic, morphological and electrochemical properties. **Journal of colloid and interface science**, v. 434, p. 18-27, 2014.

ROTH, S.; GRAUPNER, W. Conductive polymers: evaluation of industrial applications. **Synthetic metals**, 57, 3623-31, 1993.

ROSSANEIS, M. A.; GABRIEL, C. S.; HADDAD, M. D. C. L.; DA COSTA MELO,

M. R. A.; BERNARDES, A. Indicadores de qualidade utilizados nos serviços de enfermagem de hospitais de ensino. **Revista Eletrônica de Enfermagem**, 16(4), 769-76. 2014.

SHI, Z.; PHILLIPS, G.O.; AND YANG, G. Nanocellulose electroconductive composites. **Nanoscale**, 5 (8), 3194–3201, 2013.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de análise instrumental**. 5a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8ª. ed. Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SEEBOTH, A.; LÖTZSCH, D.; RUHMANN, R. First example of a non-toxic thermochromic polymer material–based on a novel mechanism. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 16, p. 2811-2816, 2013.

STEJSKAL, J.; SAPURINA, I. On the origin of colloidal particles in the dispersion polymerization of aniline. **Journal of Colloid and Interface Science**, 274 (2), 489–495, 2004.

SULAIMAN, M. G. M.; AL-FARGA, A. Synthesis of Gum Arabic-g-polyaniline using diode laser. **International Journal of Biological Macromolecules**, 161, 848–853, 2020.

TALLMAN, D. E.; SPINKS, G.; DOMINIS, A.; WALLACE, G. G. Electroactive conducting polymers for corrosion control. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 6, 73- 84, 2002.

TANGUY, N.R.; THOMPSON, M.; YAN, N. Sensors and Actuators B : Chemical A review on advances in application of polyaniline for ammonia detection. **Sensors Actuators B. Chem.** 257, 1044–1064. 2018.

TRCHOVÁ, M.; ŠEDĚNKOVÁ, I.; TOBOLKOVÁ, E.; STEJSKAL, J. FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 1, p. 179-185, 2004.

TOLEDO, Renata Alves de. **Estudo Eletroquímico e desenvolvimento de novas metodologias eletroanalíticas para a determinação de antidepressivos tricíclicos e neurotransmissores**. 2006. 172f. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2006.

VELAYATI, M.; HASSANI, H.; SABOURI, Z.; MOSTAFAPOUR, A.; DARROUDI, M. Biosynthesis of Se-Nanorods using Gum Arabic (GA) and investigation of their photocatalytic and cytotoxicity effects. **Inorganic Chemistry Communications**, 128, 108589, 2021.

VERAS, T. N. **Influência de diferentes ácidos dopantes nas propriedades estruturais, morfológicas, térmicas e elétricas da Poli(m-anisidina)**. 2020.

81 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2020.

VUILLEMIN, M.E.; MUNIGLIA, L.; LINDER, M.; BOUGUET-BONNET, S.; POINSIGNON, S.; DOS SANTOS MORAIS, R.; SIMARD, B.; PARIS, C.; MICHAUX, F.; JASNIEWSKI, J. Polymer functionalization through an enzymatic process: Intermediate products characterization and their grafting onto gum Arabic. **International Journal of Biological Macromolecules**, 169, 480–491, 2021.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**, 2a. ed., Wiley-VCH: New Jersey, 2000.

WANG, W.; LI, M.; LI, H.; LIU, X.; GUO, T.; ZHANG, G.; XIONG, Y. A renewable intelligent colorimetric indicator based on polyaniline for detecting freshness of tilapia. **Packaging Technology and Science**, v. 31, n. 3, p. 133-140, 2018.

WANG, X.; GONG, L.; ZHANG, D.; FAN, X.; JIN, Y.; GUO, L. Room temperature ammonia gas sensor based on polyaniline/copper ferrite binary nanocomposites. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 322, p. 128615, 2020.

WRIGHT, P.A.; WOOD, C. M. Respiratory Physiology & Neurobiology Seven things fish know about ammonia and we don't. **Respir. Physiol. Neurobiol.** 184, 231–240. 2012.

WU, L.; PU, H.; SUN, D. Trends in Food Science & Technology Novel techniques for evaluating freshness quality attributes of fish: A review of recent developments. **Trends Food Sci. Technol.** 83, 259–273. 2019.

XIAO-WEI, H.; XIAO-BO, Z.; JI-YONG, S.; ZHI-HUA, L.; JIE-WEN, Z. Colorimetric sensor arrays based on chemo-responsive dyes for food odor visualization. **Trends in Food Science & Technology**, 2018.

XU, H.; LI, X.; WANG, G. Polyaniline nanofibers with a high specific surface area and an improved pore structure for supercapacitors, **J. Power Sources** 294 (2015) 16-21

YANG, H. M.; MA, S. Y.; JIAO, H. Y.; CHEN, Q.; LU, Y.; JIN, W. X.; LI, W. Q.; WANG, T. T.; JIANG, X.H.; QIANG, Z.; CHEN, H. Synthesis of Zn₂SnO₄ hollow spheres by a template route for high-performance acetone gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 245, p. 493-506, 2017.

YU, X; LI, Y; KALANTAR-ZADEH, K. Synthesis and electrochemical properties of template-based polyaniline nanowires and template-free nanofibril arrays: Two potential nanostructures for gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 136, 1, 1-7, 2009.

ZHOU, K.; WANG, H.; JIU, J.; LIU, J.; SUGANUMA, K. Polyaniline films with modified nanostructure for bifunctional flexible multicolor electrochromic and

supercapacitor applications. **Chemical Engineering Journal**, 345, 290-299, 2018.