UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA

CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

RAÍSSA COSTA DE OLIVEIRA

FILMES DE POLIANILINA ELETROPOLIMERIZADOS PARA USO COMO INDICADOR COLORIMÉTRICO PARA DETECÇÃO DA AMÔNIA

FORTALEZA

2018

RAÍSSA COSTA DE OLIVEIRA

FILMES DE POLIANILINA ELETROPOLIMERIZADOS PARA USO COMO INDICADOR COLORIMÉTRICO PARA DETECÇÃO DA AMÔNIA

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química com habilitação em Química Industrial.

Orientador Pedagógico: Prof. L.D. Francisco Belmino Romero.

Orientadora Profissional: Dra. Roselayne Ferro Furtado

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C875f Costa de Oliveira, Raíssa.
Filmes de polianilina eletropolimerizados para uso como indicador colorimétrico para detecção da amônia / Raíssa Costa de Oliveira. – 2018.
32 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Me. Francisco Belmino Romero.
Coorientação: Profa. Dra. Roselayne Ferro Furtado.

1. Polianilina. 2. Indicador Colorimétrico . 3. Amônia. I. Título.

CDD 540

RAÍSSA COSTA DE OLIVEIRA

FILMES DE POLIANILINA ELETROPOLIMERIZADOS PARA USO COMO INDICADOR COLORIMÉTRICO PARA DETECÇÃO DA AMÔNIA

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química com habilitação em Química Industrial.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Livre Docente Francisco Belmino Romero (Orientador Pedagógico)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

_____

Dra. Roselayne Ferro Furtado (Orientadora Profissional)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

_____

Prof. Dr. Carlucio Roberto Alves
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

Aos meus pais, Claudia e Reginaldo, a minha irmã, Raiane, a Profa. Adriana, as minhas amigas, Camila, Catarina, Manuela, Natalia e Thiciane e ao meu avô, Oliveira (in memorian).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por toda sabedoria e força que ele deu ao longo da graduação.

Á minha família, minha mãe, Claudia, meu pai, Reginaldo, minha irmã, Raiane, aos meus tios, Aldenora, Ângela, Francisca e Franciraldo e aos meu avôs, Nilson, Oliveira (in memorian), Jose, Maria, Esmeralda, por acreditarem em mim e por estarem sempre ao meu lado.

Á minha sobrinha, Louise, por sua alegria contagiante.

Aos meus orientadores Prof. L.D. Francisco Belmino e Dra. Roselayne por confiarem em mim e pela ajuda na realização desse trabalho.

Á Prof. Dra. Adriana Nunes, minha orientadora na iniciação cientifica, que acreditou em mim desde o início, pelas conversas, ensinamentos e puxões de orelha.

Á Dra. Camila Pinheiro, por toda ajuda, pelos conselhos, por acreditar em mim, por sua companhia, ensinamentos, paciência e puxões de orelhas.

Ao GELCORR, por todos os conhecimentos adquiridos ao longo dos anos.

Aos amigos que fiz na UFC, principalmente a Catarina, Manu, Natalia, Thiciane, que sempre tiveram dispostas a me ajudar e que sempre me apoiaram.

As minhas amigas Jéssica e Juliana pelo apoio e pelas conversas.

Ao Laboratório de Embalagens por terem me recebido tão bem.

Á Dra. Celli Rodrigues, pela paciência e pelas imagens obtidas pelo MEV.

“Você pode fazer a diferença.
Por vezes não será grandioso e pode até nem ser visível.
Mas será igualmente valioso!”

- Jim Gordon

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um indicador colorimétrico para a detecção de amônia volátil, para aplicação em embalagens inteligentes, que pudesse informar ao consumidor a cerca do frescor do peixe, já que a amônia é a base volátil mais representativa no processo no seu processo de degradação. A polianilina (PANI), é um polímero condutor, bastante conhecido por ser dopada facilmente por protonação. Diante disso, estudou-se então o desenvolvimento de um indicador colorimétrico por meio da eletropolimerização da PANI. Para tanto foram utilizadas duas técnicas eletroquímicas, voltametria cíclica (VC) e por cronoaperometria (Crono) a fim de determinar qual seria a melhor técnica para o desenvolvimento do indicador. A avaliação da variação de cor que ocorreu em consequência da desdopagem do filme foi realizada com o auxílio de uma carta de cores. Foi analisado a morfologia dos filmes de PANI por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), onde verificou-se morfologias distintas para o filme crescido por VC e por Crono. O limite de detecção do NH_4OH foi determinado utilizando diferentes concentrações, de 0,00015 a 15 mol L^{-1}, o limite foi determinado a partir da menor concentração para ocorrer a desdopagem do filme PANI-ES. O indicador desenvolvido por VC obteve limite de detecção de 0,05 mol L^{-1} e o por Crono obteve um limite de detecção de 0,015 mol L^{-1}.

Palavras Chave: Polianilina. Indicador Colorimétrico. Amônia.

ABSTRACT

In this work, a colorimetric indicator was developed for the detection of volatile ammonia for application in intelligent packages, which could inform the consumer about the freshness of the fish. ammonia is the most representative volatile base in the degradation process of fishes. Polyaniline (PANI) is a conductive polymer, well known for being easily doped by protonation. In this work, a colorimetric indicator was developed by electropolymerization of PANI. Two electrochemical techniques, cyclic voltammetry (VC) and chronopherometry (Crono) were used to determine the best technique for the development of the indicator. The evaluation of the color variation occurred as a consequence of the doping of the film and was performed with a color chart. The morphology of the PANI films was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and different morphologies were verified for the film grown by VC and by Crono. The detection limit of NH_4OH was determined using different concentrations, from 0.00015 to 15 mol L^{-1}, the limit was determined from the lowest concentration for the doping of PANI-ES film. The indicator developed by VC obtained a detection limit of 0.05 mol L^{-1} and that by Crono obtained a limit of detection of 0.015 mol L^{-1}.

Keywords: Polyaniline. Colorimetric Indicator. Ammonia.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Voltamograma cíclico do crescimento do filme de polianilina sobre ITO em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 10 mV s^{-1}.....16

Figura 2 – A) Rampa de programação da voltametria cíclica. B) Resposta da voltametria cíclica: crescimento do filme de polianilina sobre ITO em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 10 mV s^{-1}.....18

Figura 3 – A) Rampa de programação da cronoaperometria. B) Resposta da cronoaperometria: crescimento do filme de polianilina sobre ITO em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} aplicando 0,75 V por 600s.....19

Figura 4 – Esquema demonstrativo para a detecção da amônia.....22

Figura 5 – Voltamogramas cíclicos para crescimento do filme de polianilina sobre eletrodo de ITO em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 10 mV s^{-1}.....23

Figura 6 – Cronoamperograma do crescimento do filme de polianilina sobre eletrodo de ITO em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} aplicando potencial de 0,75 V por 900s.....24

Figura 7: Imagens de MEV para filmes de polianilia crescido por, A e B, voltametria e, C e D, cronoamperometria.....25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição dos estados de oxidação da polianilina e suas características.....15
Tabela 2 – Resultado do estudo para detecção da amônia. Legenda: ✓detectado ,× eliminado,− não realizado.....26
Tabela 3 – Imagens para observação das cores dos filmes de PANI-ES e PANI-EB.....27

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BNV	Bases Nitrogenadas Voláteis
Crono	Cronoaperometria
E_{fin}	Potencial final
E_{ini}	Potencial inicial
E_{inv}	Potencial de inversão
ITO	Oxido de Indio e Estanho
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônico
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PANI	Polianilina
PANI-EB	Base Esmeraldina
PANI-ES	Sal de Esmeraldina
VC	Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....13
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....14
2.1 Embalagem inteligente.....14
2.2 Indicadores.....14
2.3 Polianilina.....15
2.4 Detecção da amônia.....17
2.5 Técnicas eletroquímicas.....18
2.5.1 Voltametria cíclica.....18
2.5.2 Cronoamperometria.....19
3. OBJETIVO.....20
3.1 Objetivo geral.....20
3.2 Objetivos específicos.....20
4. PROCEDIMENTO ESPERIMENTAL.....21
4.1 Desenvolvimento do indicador colorimétrico.....21
4.2 Detecção e quantificação da amônia.....21
4.3 Microscopia eletrônica de varredura.....22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....23
5.1 Filme de PANI-ES por voltametria cíclica.....23
5.2 Filme de PANI-ES por cronoamperometria.....24
5.3 Caracterização morfológica.....25
5.4 Detecção da amônia.....26
6. CONCLUSÃO.....29
7. REFERÊNCIAS.....30

1. INTRODUÇÃO

Indicadores colorimétricos são compostos que permitem a obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado. Os indicadores colorimétricos correlacionam os resultados obtidos, como a mudança de cor, com outros parâmetros no ambiente em que estão inseridos, como a temperatura, o frescor do alimento, o tempo, a integridade da embalagem, entre outros. Os indicadores, diferentemente dos sensores não possuem um transdutor e a informação é dada diretamente através de mudança visual na cor. Estes indicadores podem ser inseridos ás embalagens inteligentes na fase de produção ou fixados no interior ou no exterior desta após sua produção.

As embalagens inteligentes consistem em sistemas onde é possível a comunicação com o consumidor, de informações relacionadas à qualidade e segurança do produto através da embalagem, isto é envolver a incorporação de sensores ou indicadores que respondem por sinal, frente ás alterações das condições iniciais (MACIEL et al., 2012).

O pescado é um produto de características intrínsecas bastante especificas que o caracterizam como alimento de alto teor nutritivo, porém de fácil deterioração (ARAÚJO et al., 2010). A concentração de aminas voláteis, conhecida como bases nitrogenadas voláteis (BNV) é um dos parâmetros mais utilizados para avaliar a decomposição do pescado devido a sua simplicidade analítica e razoável concordância com o estado de frescor (CONTRERAS, 1994; ARAÚJO et al., 2010). Como esse potencial de aplicação em novos sistemas de acondicionamento vem aumentando devido às exigências do consumidor e a preocupação sobre a procedência e condições de transporte e armazenamento, é de suma importância a criação de uma embalagem inteligente para determinar o frescor do peixe, por exemplo, através do teor de amônia.

A polianilina (PANI) é um polímero condutor podendo ser facilmente dopado por protonação e pela sua característica de mudar de cor de acordo com seu estado de oxidação. PANI pode ser sintetizada de várias formas, por dispersões colidais, emulsões, polimerização interfacial, polimerização em solução e por meio da eletropolimerização, onde ela é facilmente sintetizada em meio ácido utilizando técnicas eletroquímicas. A PANI se torna atrativa para o desenvolvimento de um indicador colorimétrico para possível utilização em embalagens inteligentes para a detecção da amônia.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Embalagem inteligente

Embalagens inteligentes consistem em sistemas onde é possível a comunicação com o consumidor, de informações relacionadas à qualidade e segurança do produto através da embalagem.

As embalagens inteligentes contêm indicadores ou sensores, externos ou internos que medem um parâmetro, como temperatura, tempo, frescor, pH, entre outros, e sinalizam o resultado desta medição (SARANTÓPOULOS et al., 2001 apud BRIZIO, 2013). Seu principal propósito é indicar quando o produto está perdendo qualidade, preferencialmente antes de iniciar a deterioração (AHVENAINEN et al., 1998 apud BRIZIO, 2013). Quando um alimento está se deteriorando, reações bioquímicas estão ocorrendo neste, e muitas vezes são imperceptíveis ao consumidor, pois sua aparência se mantém como no produto fresco (REBELLO, 2009). Uma das alterações que ocorre no alimento é a sua mudança de pH, que com a deterioração microbiana leva à uma redução do mesmo pela formação de ácidos, resultado do processo de fermentação (REBELLO, 2009).

As embalagens inteligentes assim, monitoram ou indicam informações dos produtos, integridade da embalagem ou as condições do ambiente que afetam a qualidade do produto e o seu tempo de prateleira (WOOD, 2005 apud REBELLO, 2009).

2.2 Indicadores

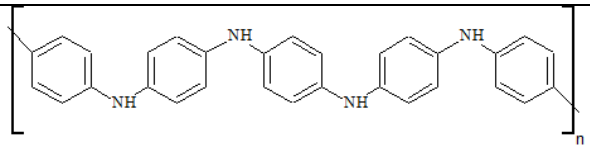
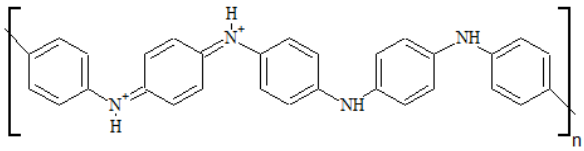
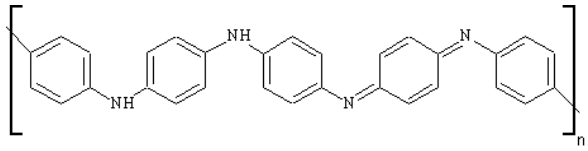
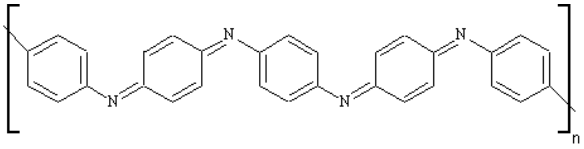
Segundo Kerry et al. (2006) os indicadores são substâncias que indicam a presença ou ausência de uma substância ou a ocorrência de reação entre duas ou mais substâncias através de variações nas características, especialmente colorimétricas. Os indicadores podem detectar através da fluorescência, da eletroquímica e da colorimetria, dentre esses métodos a colorimétrica é o método mais conveniente, pois a detecção é vista a olho nu (LEE et al., 2006).

Os indicadores colorimétricos são compostos que, na presença do analito variam de cor. As mudanças de cores do indicador estão relacionadas 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 (JUNIOR et al., 2013).

2.3 Polianilina

Os polímeros condutores desde da sua descoberta atraem muita atenção dos pesquisadores pelo fato desses materiais possuírem propriedades óticas e elétricas como as dos metais e de semicondutores como os materiais inorgânicos combinados a um custo relativamente baixo. Dentre eles a polianilina e seus derivados (Tabela 1) tem se destacado pelo fato dela poder ser dopada por protonação isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons, durante sua oxidação ou na sua redução, associados à sua cadeia polimérica (MATTOSO, 1996). A facilidade de polimerização, boa estabilidade térmica e a possibilidade de ser facilmente transformada na forma condutora a partir da protonação com ácidos fortes, faz da PANI um polímero condutor bastante explorado e com grande potencial para aplicações tecnológicas (AMARAL et al., 2001).

Tabela 1: Descrição dos estados de oxidação da polianilina e suas características.

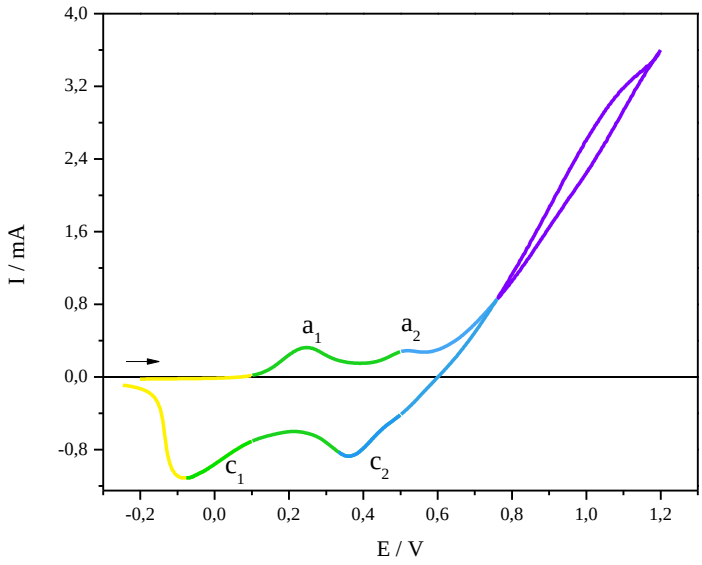
Estado de oxidação	Estrutura	Cor	Características
Leucoesmeraldina		Amarela	Isolante, reduzida
Sal de esmeraldina		Verde	Condutora, parcialmente oxidada
Base esmeraldina		Azul	Isolante, parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura	Isolante, oxidada

Fonte: Elaborada pela autora.

Huang et al. (1986) relacionaram o efeito eletrocrômico da PANI em função do seu estado de oxidação e protonação da sua macro molécula (Tabela 1). A Figura 1 apresenta

um voltamograma cíclico da polianilina, onde correlaciona seus processos de oxidação e redução com suas respectivas cores, onde o primeiro par redox, picos a_1 e c_1 é atribuído a interconverssão entre os estados leucoesmeraldina, linha amarela e o sal de esmeraldina (PANI-ES), linha verde; e o par redox dos picos a_2 e c_2 é atribuído a interconversão entre os estados da base esmeraldina (PANI-EB), linha azul e a pernigranilina, linha púrpura.

Figura 1: Voltamograma cíclico do crescimento do filme de polianilina sobre ITO em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 10 mV s^{-1}



Fonte: Elaborada pela autora.

Segundo Domingues (2013):

> "Uma das grandes vantagens apresentadas pela PANI é a sua versatilidade, atrelada a diferentes formas de síntese, tais como: 1. Dispersões coloidais (STEJSKAL et al., 2002): no qual a PANI é produzida em forma de pó através de polimerização oxidativa em meio ácido; 2. Emulsões (KINLEN et al., 1998): onde o monômero é disperso na fase aquosa formando uma emulsão e esta é estabilizada com ajuda de um surfactante para a realização da reação de polimerização; 3. Polimerização interfacial (CHEN et al., 2007): a polimerização é realizada em dois meios imiscíveis (sol. ácida de HCl ou H_2SO_4 e tolueno); 4. Polimerização em solução: a anilina é polimerizada em solução utilizando diferentes agentes oxidantes; 5. Eletropolimerização (MELLO et al., 2018): utilizando técnicas eletroquímicas (galvânica ou voltamétrica) para polimerizar a anilina em um eletrólito específico."

Em solução é possível o desenvolvimento dos filmes de PANI por diferentes técnicas como um filme autosuportado, como automontagem, por síntese química (SHEN et

al., 2018; SILVEIRA, 2011) e por eletropolimerização (MELLO et al., 2018). Tanto as condições para a eletropolimerização quanto o substrato onde a mesma vai ser depositada influenciam nas características estruturais e morfológicas do filme. Os substratos mais utilizados são eletrodos de metais inertes, carbono vítreo, vidro condutor entre outros materiais. As técnicas mais utilizadas para a polimerização são aquelas onde a corrente ou o potencial são controlados como a voltametria cíclica e cronoamperometria.

Na literatura é possível encontrar trabalhos onde utilizam a PANI como sensor para o gás NH_3, fazendo uso da PANI sintetizada quimicamente por meio de microfibras de TiO_2, compósitos, pastilhas e filmes automontados, chegando a detectar 50 ppt a 100 ppm. É possível também encontrar trabalhos na literatura que utilizam a PANI como indicador colorimétrico na detecção de cloretos, onde sua cor variam de laranja para azul, utilizando como indicador filme de lápis com tetrâmero de anilina com fenil; na detecção de traços de cobre, onde sua cor varia de azul para verde, utilizando como indicador ES-PANI/TiO_2 ; e na detecção de etanol, onde sua cor varia de verde para azul, com indicador de álcool oxidase imobilizado no filme de PANI (GONG et al., 2010; HELENO, 2007; KUSWANDI et al., 2014 MATSUGUCHI et al., 2002; MOHTASEBI et al., 2017; QIAN-HUI et al., 2017; SILVEIRA, 2011).

2.4 Detecção de Amônia

O pescado representa um grupo de alimentos de origem animal bastante consumido. É um produto de características intrínsecas bastante específicas que o caracterizam como alimento de alto teor nutritivo, porém de fácil deterioração (ARAÚJO et al., 2010). A sua fácil deterioração deve-se: a) aos fatores microbiológicos; b) a rápida instalação da fase de rigidez *post mortem*; c) a liberação de muco; d) a alta quantidade de água nos tecidos; d) a constituição frouxa do tecido conjuntivo; e, e) tecido rico em proteínas, fosfolipídios e ácidos graxos poli-insaturados que servem de substrato para as bactéria (FERREIRA et al., 2018).

A concentração de aminas voláteis, conhecida como bases nitrogenadas voláteis (BNV) é um dos parâmetros mais utilizados para avaliar a decomposição do pescado devido a sua simplicidade analítica e razoável concordância com o estado de frescor (ARAÚJO et al.,2010; CONTRERAS, 1994). Trabalhos como o de Domíguez-Aragón et al. (2018) e Wang et al (2018), desenvolveram indicadores para a detecção das BNV, para a deterioração de

peixe, já trabalhos de Heleno (2007) e Silveira (2011) desenvolveram sensores para detecção de aminas.

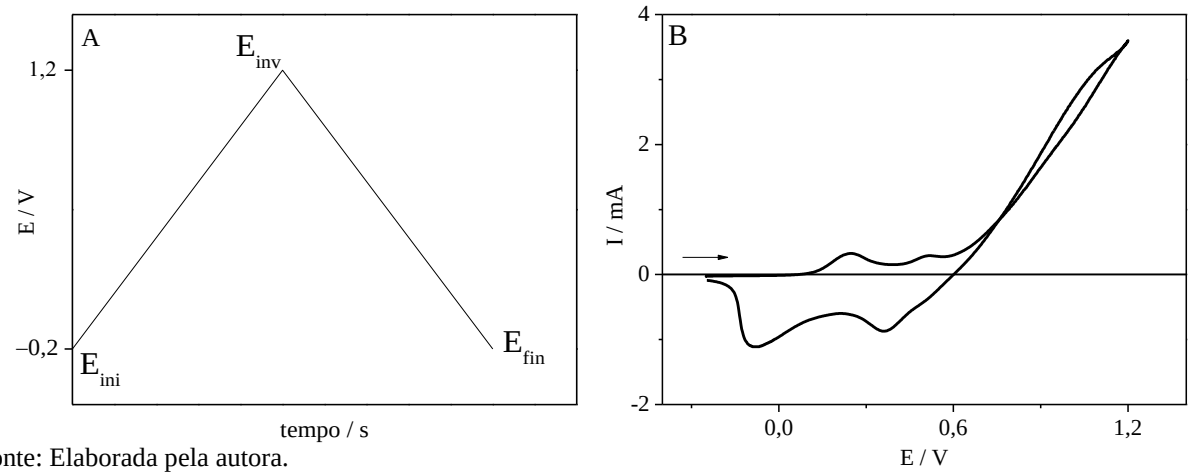
Logo se torna premente o estabelecimento de um indicador que possa ser inserido em uma embalagem para alimentos capaz de monitorar a qualidades do peixe, desde os distribuidores aos consumidores.

2.5 Técnicas eletroquímicas

2.5.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica que estuda a correlação entre a corrente e o potencial durante a eletrolise da espécie estudada. Nesta técnica o potencial e a corrente são coletados simultaneamente. Em sua rampa de programação, Figura 2 A), temos potencial versus o tempo consistindo em aplicação de um potencial inicial (E_{ini}), onde não ocorre nenhuma reação da espécie estudada, depois temos aplicação do potencial de inversão (E_{inv}), onde ocorre a reação da espécie e por último a aplicação de um potencial final (E_{fin}), que pode ou não ser igual ao potencial inicial e temos como resposta a Figura 2 B) uma curva corrente versus o potencial.

Figura 2: A) Rampa de programação da voltametria cíclica. B) Resposta da voltametria cíclica: crescimento do filme de polianilina sobre ITO em meio de H2SO4 0,5 mol L−1 a 10 mV s−1

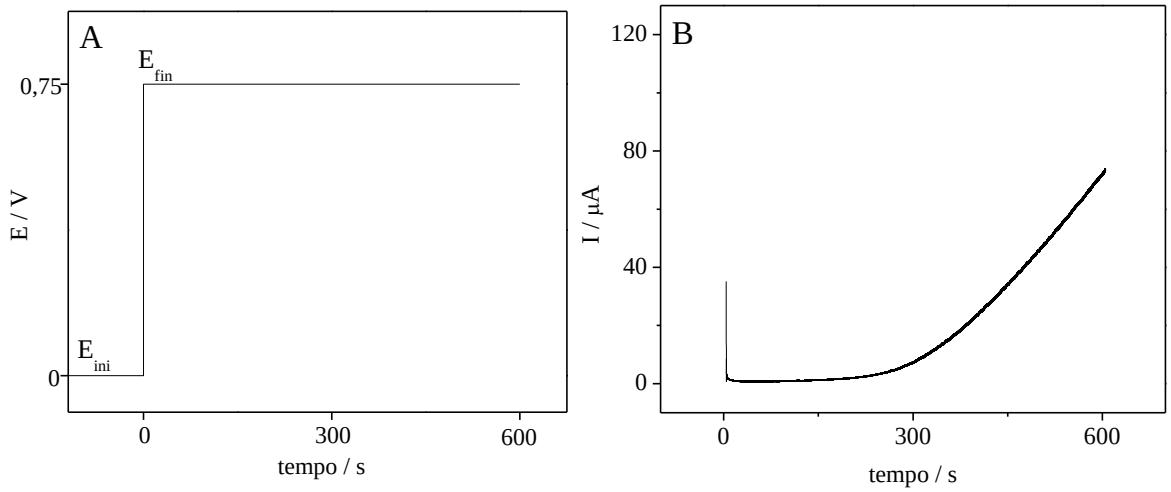


Fonte: Elaborada pela autora.

2.5.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria (Crono) é uma técnica que consistem na aplicação de um potencial fixo ao eletrodo de trabalho e acompanhamento do perfil de corrente-tempo assim gerado (CORREIA, 1998). Consiste em dar um pulso de potencial onde não ocorre uma reação faradaica para um potencial onde a reação faradaica ocorre de forma em que a concentração superficial da espécie eletroativa fique efetivamente zero (BARD, 1980). Figura 3 A) representa, um diagrama em forma de onda, onde se aplica um potencial inicial (E_{ini}), por um curto período de tempo, e em seguida é aplicado um potencial final (E_{fin}), que é o potencial em que se deseja fazer a deposição e é determinado o tempo para que ocorra a polarização do eletrodo e temos como resposta a Figura 3B uma curva corrente versus o tempo.

Figura 3: A) Rampa de programação da cronoamperometria. B) Resposta da cronoamperometria: crescimento do filme de polianilina sobre ITO em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} aplicando 0,75 V por 600s



Fonte: Elaborada pela autora.

3. OBJETIVO

3.1 Objetivo Geral

Eletropolimerizar a anilina em superfície de ITO para uso como indicador colorimétrico para a detecção da amônia.

3.2 Objetivos específicos

- Eletropolimerizar anilina por voltametria cíclica e por cronoamperometria, sobre superfície de ITO;
- Caracterizar morfologicamente os filmes de polianilina;
- Determinar o limite de detecção dos filmes de polianilina na determinação da amônia;
- Avaliar a mudança visual colorimétrica dos filmes de polianilina por meio de um atlas de cores.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Desenvolvimento do indicador colorimétrico

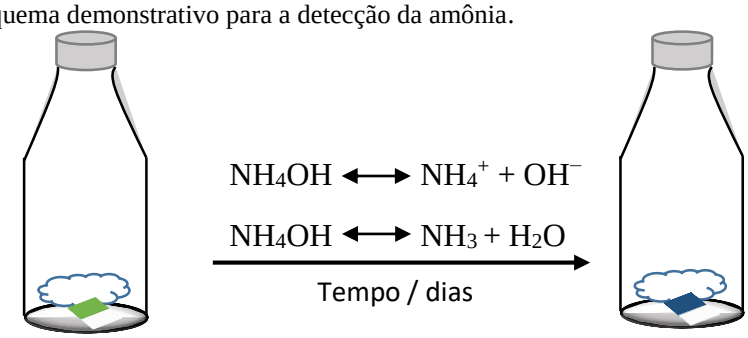
A anilina foi previamente purificada por meio de destilação, para a eliminação dos oligômeros solúveis e em seguida ela foi protegida da luz, em um frasco âmbar e armazenada sob refrigeração. O indicador baseado em polianilina foi obtido por meio da eletropolimerização da anilina em superfície de oxido de índio e estanho (ITO). A eletropolimerização ocorreu em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e anilina destilada 0,1 mol L^{-1} em uma célula eletroquímica com 3 eletrodos, utilizando uma lamina de vidro recoberta com ITO (Sigma Aldrich) com resistividade de 70-100 Ω como eletrodo de trabalho, uma espiral de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de $Ag/AgCl/Cl^-$ em meio de KCl 3 mol L^{-1} como referência. Antes da eletropolimerização, o ITO foi previamente limpo com álcool etílico PA.

Foram escolhidas duas técnicas eletroquímicas para o desenvolvimento do filme, voltametria cíclica potenciostática com faixa de potencial de −0,2 - 1,2 V nas seguintes condições: a) a 10 mV s^{-1} por 2 e 3 ciclos de varredura e b) a 50 mV s^{-1} por 12 ciclos e cronoamperometria a 0,75 V por 600s e 900s (AUGUSTO, 2009; BARBOSA, 2010; MATOS et al., 2016; SIMOES, 2005).

4.2 Detecção e quantificação da Amônia

Para o estudo de detecção da amônia foi montado um sistema com o auxílio de uma garrafa de vidro, tampada, contendo um chumaço de algodão e com o indicador colorimétrico (filme de polianilina dopada, de coloração verde). Na garrafa de vidro foram adicionadas 20 gotas, cerca de 1 mL, de NH_4OH em diferentes concentrações (0,00015, 0,0075, 0,0085, 0,015, 0,05 e 15 mol L^{-1}) sobre o algodão fechando a garrafa imediatamente afim de não deixar a perda do analito em estudo, a resposta foi analisada após 3 dias, Figura 4. A mudança de cor do filme de polianilina foi avaliada com o auxílio de uma carta de cores (BIESALSKI et al., 1957). O limite de detecção foi determinado a partir da menor concentração no qual houve mudança de cor do indicador.

Figura 4: Esquema demonstrativo para a detecção da amônia.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

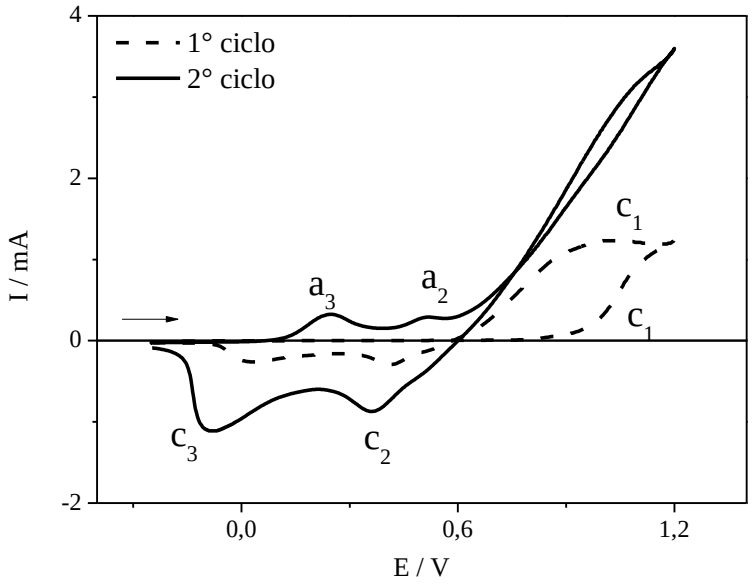
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para analisar as morfologias dos filmes de PANI. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEGA 3 SBU. A amostra foi montada em um stub com auxílio de uma fita adesiva condutora de carbono. Foi utilizada a voltagem de aceleração de 20 KV para visualização e obtenção das imagens. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) da EMBRAPA Agroindústria Tropical.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Filme de PANI-ES por voltametria cíclica

O voltamograma do primeiro ciclo, linha - - -, Figura 5, mostra uma corrente quase nula, referente a superfície do ITO, sem a presença do filme, até 0,85 V quando a partir de então temos um drástico aumento da corrente anódica, a_1, correspondendo ao início das reações de oxidação do monômero da anilina e logo em seguida começa a deposição do filme, c_1. Após o início da deposição é possível notar os pares redox, a_2, a_3, c_2 e c_3, descritos na literatura (FERREIRA, 2015; MATOS, 2016). Ao final do último ciclo obtemos filme de PANI-ES. Foram feitos 3 filmes de PANI-ES um a 10 mV s^{-1} com 2 ciclos, outro a 10 mV s^{-1} com 3 ciclos e por último a 50 mV s^{-1} com 12 ciclos, os filmes obtidos apresentaram uma cor verde escuro.

Figura 5: Voltamogramas cíclicos para crescimento do filme de polianilina sobre eletrodo de ITO em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 10 mV s^{-1}



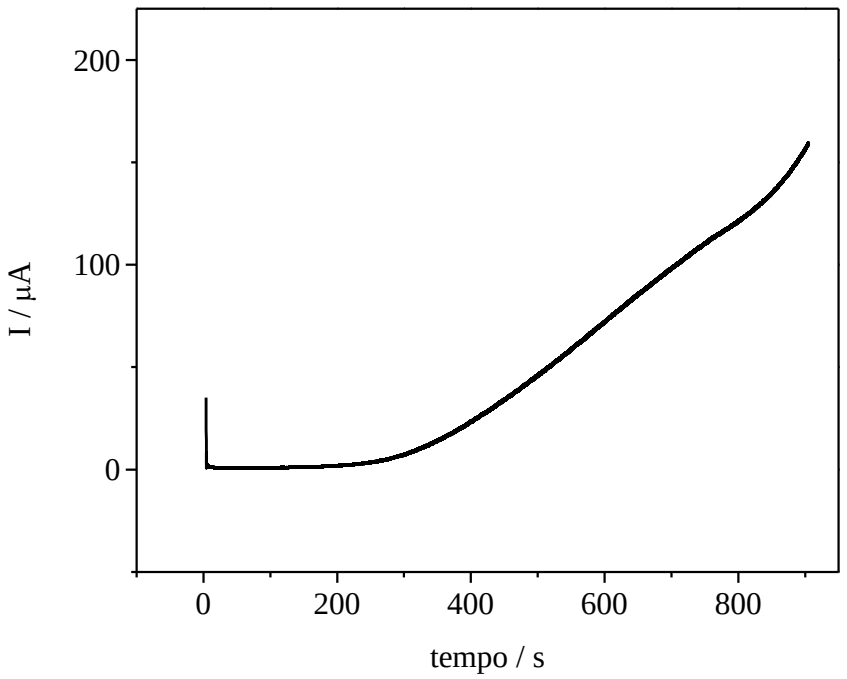
Fonte: Elaborada pela autora.

5.2 Filme de PANI-ES por cronoamperometria

O cronoamperograma, Figura 6, mostra que a partir de 300s o filme começa a ser formado na superfície do eletrodo, mostrando que quanto maior é a corrente mais PANI-ES é depositado no ITO, o mesmo comportamento descrito na literatura (COSTA, 2016). Foram realizados dois filmes de PANI-ES por cronoamperometria um aplicando 0,75 V por 600s, tempo mínimo para que o filme eletropolimerizado no ITO fosse visível, onde o filme formado possui uma coloração verde claro e outro filme aplicando 0,75 V por 900s, onde o filme formado possui uma coloração verde escuro.

A variação do tempo na formação do filme poderia resultar em diferentes limites de detecção do filme, considerando que aqueles crescidos por um tempo maior apresentariam maior área eletroativa. Assim, esperou-se que o limite de detecção do indicador eletropolimerizado por 900s fosse maior que o do filme crescido por 600s. Os limites de detecção encontrados foram de 0,05 e 0,015 mol L^{-1}, respectivamente para filmes crescidos por 600 e 900 s.

Figura 6: Cronoamperograma do crescimento do filme de polianilina sobre eletrodo de ITO em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} aplicando potencial de 0,75 V por 900s

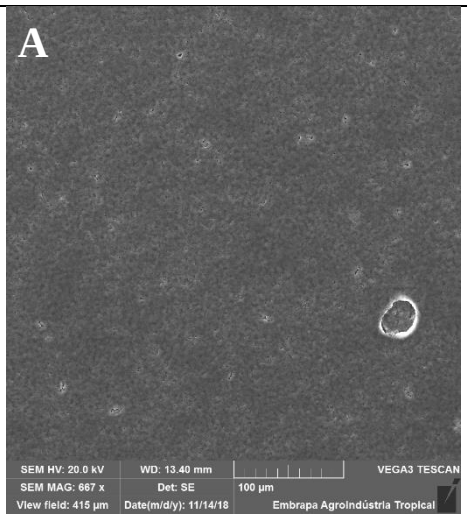
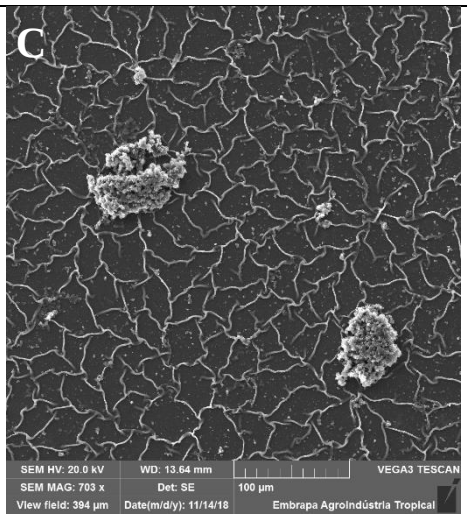
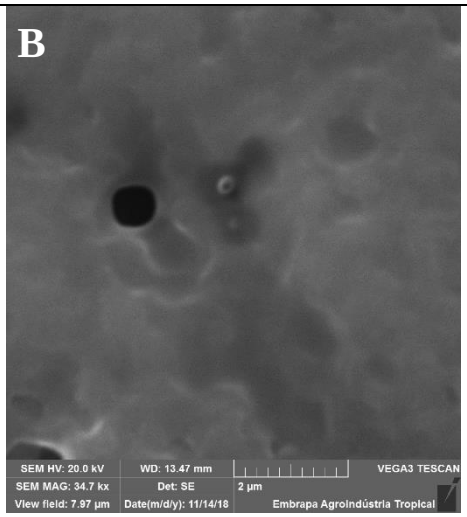
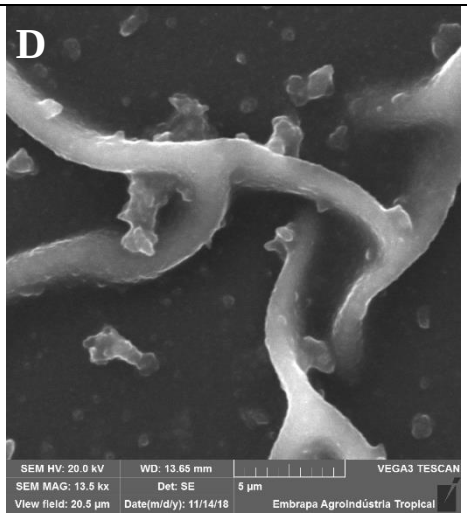


Fonte: Elaborada pela autora.

5.3 Caracterização morfológica

A caracterização dos filmes foi realizada por MEV. A Figura 7 apresenta as imagens obtidas por MEV do filme PANI-ES crescido por voltametria cíclica, imagens A e B, e por cronoamperometria, imagens C e D.

Figura 7: Imagens de MEV para filmes de polianilia crescidos por, A e B, voltametria e, C e D, cronoamperometria.

VC – 10 mV s^{-1} com 2 ciclos	Crono – 0,75 V por 900s
	
	

Fonte: elabora pela autora.

O filme de PANI-ES crescido por voltametria cíclica apresentou uma morfologia compactada com algumas imperfeições, no entanto, o filme crescido por cronoamperometria apresentou uma morfologia de rede interconectada com a presença de glóbulos e aglomerações. Em outro trabalho de Zhou et al (2018) com filme crescido em superfície de

ITO/PET por voltametria cíclica apresentou uma morfologia granular enquanto o filme crescido por crono apresentou morfologia compactada.

5.4 Detecção da amônia

A detecção foi realizada variando as concentração de 0,00015 mol L^{-1} a 15 mol L^{-1} de NH_4OH a fim de determinar o limite de detecção do sensor de PANI-ES crescido por voltametria e por cronoamperometria. Observou-se a desdopagem da PANI-ES, que é verde, para a PANI-EB, que é azul. A Tabela 2 indica o limite de detecção para os diferentes filmes de polianilina.

Tabela 2: Resultado do estudo para detecção da amônia. Legenda: ✓detectado ,✗ eliminado,− não realizado

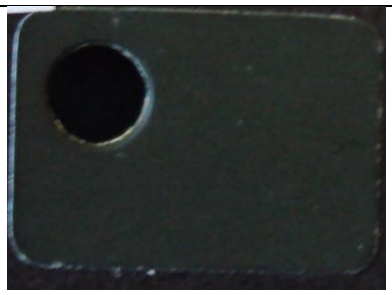
[NH_4OH] / Filmes	0,00015 mol L^{-1}	0,0075 mol L^{-1}	0,0085 mol L^{-1}	0,015 mol L^{-1}	0,05 mol L^{-1}	15 mol L^{-1}
VC 10 mV s^{-1} 2 ciclos	-	-	✗	✗	✓	✓
VC 10 mV s^{-1} 3 ciclos	-	-	-	-	-	✓
VC 50 mV s^{-1} 12ciclos	-	-	-	-	-	✓
Crono 600s	-	-	-	-	✓	✓
Crono 900s	✗	✗	✗	✓	✓	✓

Fonte: Elaborada pela autora.

Alguns filmes foram descartados, como o crescido por VC com 50 mV s^{-1} pois o filme era muito denso e acabou destacando da superfície, o de VC com 10 mV s^{-1} por 3 ciclos foi descartado porque também destacou-se facilmente da superfície. Filmes que se destacam não são interessantes para aplicar como indicadores para embalagens inteligentes, pois podem ter contato com o alimento causando contaminação do mesmo. É sabido também que a anilina possui atividade tóxica, podendo vir a causar danos ao sistema respiratório, a pele, aos olhos, entre outros (FISPQ, 2013). Já o filme por cronoamperometria por 600s foi descartado pois o filme era claro e heterogêneo. Dois indicadores para embalagens de alimentos foram selecionados então, filmes crescidos por voltametria cíclica a 10 mV s^{-1} por 2 ciclos com o limite de detecção de detecção de 0,05 mol L^{-1} de NH_4OH e por Crono 0,75 V por 900 s com o limite de detecção de 0,015 mol L^{-1} de NH_4OH. Estes filmes foram caracterizados com o auxílio de uma carta de cores. A carta de cores de Biesalski et al. (1957) é uma ferramenta para identificação de cores, sobretudo na área da botânica, onde é reunida uma série de

padrões de cor encontradas nas plantas, no canto superior de cada padrão de cor há uma abertura onde são posicionadas as amostras para se fazer a comparação visual. Com o auxílio de uma carta de cores DIN 6164, (BIESALSKI et al., 1957) foi possível, por comparação distinguir as cores (Tabela 3). É possível notar que a mudança de cor do filme crescido por Crono é mais perceptível do que aquele crescido por voltametria.

Tabela 3: Imagens para observação das cores dos filmes de PANI-ES e PANI-EB

	PANI-ES	PANI-EB
VC 10 mV s^{-1} por 2 ciclos		
Código da Carta de Cores	U 22:2:7	U 19:1:7
Crono 0,75 V por 900 s		
Código da Carta de Cores	L 23:7:3	W 19:4:6

Fonte: Elaborada pela autora.

Na literatura existem trabalhos que utilizam a PANI como indicador para o monitoramento da deterioração da tilápia, onde o Domínguez-Aragón et al. (2018) desenvolveram o indicador, copolímero poli(orto-fenilenodiamina-co-anilina), pelo método de “spray coating”, tendo sintetizado a PANI por método químico. No referido trabalho a cor do seu indicador variou de vermelho para amarelo, onde o pH teve um papel importante. Trabalho de Wang et al. (2018) o indicador colorimétrico foi obtido através de síntese química, onde a cor do indicador variou de verde para azul, e o indicador foi aplicado diretamente no peixe para a detecção das amônias voláteis. Vale ressaltar que este tipo de metodologia não é a mais adequada pois o contato do indicador com o alimento representa um risco de contaminação e considerando ser um composto com características tóxicas deve-se manter o isolamento do alimento.

Apesar de existir trabalho com indicador colorimétrico com PANI para avaliar a deterioração de pescados, os trabalhos relatados sintetizaram PANI por meio químico, onde é gasto um tempo maior de síntese e maior quantidade de resíduos químicos, nenhum dos trabalhos determinou o limite de detecção dos indicadores. Esse trabalho teve o objetivo de sintetizar a PANI por via eletroquímica, com a vantagem de diminuir o tempo para o desenvolvimento do filme e não necessitou de catalizadores e gerou menos resíduos químicos.

6. CONCLUSÃO

Foi possível desenvolver o indicador colorimétrico a partir da polianilina por eletropolimerização, que é uma técnica que não demanda muito tempo para que o filme seja desenvolvido e gera menos resíduos químicos, por meio de voltametria cíclica e por cronoaperometria para a detecção de amônia. O filme crescido por voltametria cíclica apresentou uma morfologia mais uniforme, porém apresentou um limite de detecção maior que o filme crescido por cronoamperometria, além de ser menos perceptível visualmente a mudança de cor referente a mudança no status de oxidação de PANI-ES para PANI-EB. Logo o filme crescido por cronoamperometria obteve resultados mais satisfatórios, mostrando-se ser um potencial indicador colorimétrico para detecção da amônia.

7. REFERÊNCIAS

AHVENAINEN, R.; HURME, E.; SMOLANDER, M. Active and smart packaging for food products. **VR. Verpackungs-Rundschau**, v. 50, n. 1, p. 36-40, 1999.

AMARAL, T. P.; BARRA, G. M. O.; BARCIA, F. L.; SOARES, B. G. Estudo das propriedades de compósitos de polianilina e resina epoxídica. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, v. 11, n. 3, 2001.

ARAÚJO, D. A. F. V., SOARES, K. M. P. e GÓIS, V. A. Características gerais, processos de deterioração e conservação do pescado. PUBVET, Londrina, V. 4, N. 9, Ed. 114, Art. 771, 2010.

AUGUSTO, T. Introdução a polímeros condutores: síntese e caracterização eletroquímica da polianilina. **Trabalho de conclusão. Universidade de São Paulo. Instituto de Química, São Paulo**, 2009.

BARBOSA, N. V. Desenvolvimento de eletrodo modificado com filme de polianilina e estudo da viabilidade da aplicação analítica para catecolaminas. 2010.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. et al. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: wiley, 1980.

BIESALSKI, E.; MAATSCH, R.; BENARY, F. E. **Pflanzenfarben-Atlas.** Musterschmidt-Verlag, 1957.

BRIZIO, A. P. D. R. Utilização de embalagem inteligente para acompanhamento da vida-útil de produtos resfriados à base de frango, 2013.

CHEN, J.; CHAO, D.; LU, X.; ZHANG, W. Novel interfacial polymerization for radially oriented polyaniline nanofibers. **Materials letters**, v. 61, n. 6, p. 1419-1423, 2007.

CONTRERAS-GUZMÁN, E. S. **Bioquímica de pescados e derivados**. FUNESP, 1994.

CORREIA, A. N. **Estudo dos estágios iniciais da eletrodeposição de níquel, cobalto e suas ligas sobre substrato de carbono vítreo**. 1998. Tese de Doutorado.

COSTA, J. C. M. Síntese e caracterização galvânica da Polianilina (PANI) para aplicação em supercapacitores. 2016.

DOMINGUES, S. H. Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno. 2013.

DOMÍNGUEZ-ARAGÓN, A.; OLMEDO-MARTÍNEZ, J. A.; ZARAGOZA-CONTRERAS, E. A. Colorimetric sensor based on a poly (ortho-phenylenediamine-co-aniline) copolymer for the monitoring of tilapia (Orechromis niloticus) freshness. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 259, p. 170-176, 2018.

FERREIRA, L. L. Estudo espectroeletroquímico de politiofenos substituídos para aplicação em dispositivos eletrocrômicos. 2015.

FERREIRA, M. W.; SILVA, V. K.; BRESSAN, M. C.; FARIA, P. B.; VIEIRA, J. O.; ODA, S. H. I. Pescados processados: maior vida de prateleira e maior valor agregado. Disponível na Internet: http://www.editora.ufla.br/BolExtensao/pdfBE/bol_66.pdf, acessado em 23 de Novembro de 2018

FISPQ- Ficha De Informações De Segurança De Produtos Químicos. *ISOFAR*. 2013. Disponível em: <http://isofar.com.br/material/FISPQ%20Anilina,%20ASTM%20Ref%200096.pdf >. Acesso em: 03 jan. 2019.

GONG, J.; LI, Y.; HU, Z.; ZHOU, Z.; DENG, Y. Ultrasensitive NH3 gas sensor from polyaniline nanograin enchased TiO2 fibers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 21, p. 9970-9974, 2010.

HELENO, C. M. N. **Preparação e caracterização de sensores de amônia baseados em filmes ultrafinos de polianilina e polianilina-ftalocianinas**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

HUANG, W.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 82, n. 8, p. 2385-2400, 1986.

JUNIOR, K.; TUTOMU, E. Desenvolvimento de sensor inteligente contendo indicadores de H2S. 2013.

KERRY, J. P.; O'GRADY, M. N.; HOGAN, S. A. Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. **Meat science**, v. 74, n. 1, p. 113-130, 2006.

KINLEN, P. J.; LIU, J.; DING, Y.; GRAHAM C. R.; REMSEN, E. E. Emulsion polymerization process for organically soluble and electrically conducting polyaniline. **Macromolecules**, v. 31, n. 6, p. 1735-1744, 1998.

KUSWANDI, B.; IRMAWATI, T.; HIDAYAT, M. A.; JAYUS; AHMAD, M. A simple visual ethanol biosensor based on alcohol oxidase immobilized onto polyaniline film for halal verification of fermented beverage samples. **Sensors**, v. 14, n. 2, p. 2135-2149, 2014.

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.

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**, 2012.

MATSUGUCHI, M.; IO, J.; SUGIYAMA, G.; SAKAI, Y. Effect of NH3 gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films. **Synthetic metals**, v. 128, n. 1, p. 15-19, 2002.

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

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**, v. 239, p. 66-70, 2018.

MOHTASEBI, A.; BROOMFIELD, A. D.; CHOWDHURY, T.; SELVAGANAPATHY, P. R.; KRUSE, P. Reagent-free quantification of aqueous free chlorine via electrical readout of colorimetrically functionalized pencil lines. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 24, p. 20748-20761, 2017.

QIAN-HUI, Y.; HAO, Q.; LEI, J.; JU, H. Photoelectron-Regulated Redox Reaction of Polyaniline for Visual Detection of Trace Copper. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 45, n. 12, p. 1895-1902, 2017.

REBELLO, F. F. P. Novas tecnologias aplicadas às embalagens de alimentos. **Revista Agrogeoambiental**, v. 1, n. 3, 2009.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. **Campinas: CETEA/ITAL**, v. 1, p. 267, 2002.

SHEN, J.; SHAHID, S.; SARIHAN, A.; PATTERSON, D. A.; EMANUELSSON, E. A. C. Effect of polyacid dopants on the performance of polyaniline membranes in organic solvent nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 204, p. 336-344, 2018.

SILVEIRA, F. Z. Efeito de diferentes dopantes da polianilina nas características sensoras ao gás amônia. 2011.

SIMÕES, F. R. **Desenvolvimento e caracterização de materiais de eletrodos modificados com polímeros condutores para a determinação eletroanalítica de pesticidas**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 857-867, 2002.

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.

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**, v. 345, p. 290-299, 2018.