



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**NOVO SENSOR DE AMÔNIA À BASE DE POLIANILINA MODIFICADA
PARA CONTROLE DE QUALIDADE DE PRODUTOS CÁRNICOS**

Djanira Rubim dos Santos

São Luís, MA

Dez/2020

DJANIRA RUBIM DOS SANTOS

**NOVO SENSOR DE AMÔNIA À BASE DE POLIANILINA MODIFICADA
PARA CONTROLE DE QUALIDADE DE PRODUTOS CÁRNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQuim) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Gilvanda Silva Nunes

São Luís, MA

Dez/2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Santos, Djanira Rubim dos

Novo sensor de amônia à base de polianilina modificada para o controle de qualidade de produtos cárnicos / D. R. Santos. -- ed.rev. – São Paulo, 2020.

67 p.

Orientadora: Gilvanda Silva Nunes.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão. Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

Bibliografia.

1.Polímeros 2.Amônia 3.Finos Filmes. I. Gilvanda Silva Nunes. II. Título.

DJANIRA RUBIM DOS SANTOS

**NOVO SENSOR DE AMÔNIA À BASE DE POLIANILINA MODIFICADA
PARA CONTROLE DE QUALIDADE DE PRODUTOS CÁRNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQuim) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Gilvanda Silva Nunes

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a Gilvanda Silva Nunes
Orientadora- Presidente da mesa

Prof.^a Dr.^a Patrícia Rosa de Oliveira
Examinadora 2 - interno

Prof.^a Dr.^a Kiany Sirley Brandão Cavalcante
Examinadora 3 - externo

Dez/2020

À Deus

“Por mais uma graça concedida”.

RESUMO

Produtos cárnicos tendem a sofrer decomposição rapidamente, o que não raro provoca distúrbios alimentares em quem os consome. Por essa razão, é importante o monitoramento, no decorrer do armazenamento, da formação de amônia, que caracteriza o estágio da decomposição do produto. O presente trabalho objetivou desenvolver um novo sensor à base de filmes de polianilina, voltado para a detecção de amônia nesses tipos de alimentos. Para tal, foram realizadas a síntese e a caracterização da polianilina, utilizando a anilina e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em meio ácido. Ao polímero sintetizado, foi adicionado, como modificador, o composto ftalocianina de níquel (NiPc). Filmes de 10, 20 e 30 bicamadas foram montados através da técnica de automontagem *layer-by-layer* (LbL). Em seguida, os filmes foram avaliados mediante espectrometria no infravermelho (IV), no UV-Vis e por impedância, bem como por voltametrias cíclica (VC) e de onda quadrada (VOQ). Os resultados obtidos mostraram que a absorvância de luz para os filmes de 10 bicamadas (601 nm), 20 bicamadas (607 nm), 30 bicamadas (610 nm), aumentaram gradativamente com o depósito de camadas no eletrodo. Os voltamogramas cíclicos dos filmes comprovaram os pares redox de pico redox característicos da Pani-NiPc e o deslocamento ao potencial de pico de oxidação quando o número de bicamadas aumentou, evidenciando a interação do polímero com a NiPc. Essa mudança refletiu numa resposta linear à amônia liberada no processo de deterioração dos peixes, $R^2 = 0,981$, $I = (2,53 \times 10^{-6}) + (1,064 \times 10^{-5}) \times$ à temperatura ambiente, demonstrando boa sensibilidade. Através deste estudo pode-se desenvolver um sensor eletroquímico com alta sensibilidade e também um filme indicador de pH que produz respostas confiáveis à variação de pH no processo de deterioração dos pescados.

Palavras-chave: polianilina; sensor; amônia

ABSTRACT

Meat products tend to decompose quickly, which often causes eating disorders in those who consume them. For this reason, it is important to monitor, during storage, the formation of ammonia, which characterizes the stage of product decomposition. The present work aimed to develop a sensor based on polyaniline films, aimed at detecting ammonia in these types of foods. To this end, the synthesis and characterization of polyaniline were performed, using aniline and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in an acid medium. Nickel phthalocyanine (NiPc) was added as a modifier to the synthesized polymer. 10, 20 and 30 bilayer films were assembled using the layer-by-layer (LbL) self-assembly technique and then evaluated using infrared (IR), UV-Vis and impedance spectroscopic techniques and cyclic voltammetry (VC) and square wave (VOQ). The obtained results showed that the absorbance of light for the films of 10 bilayers (601 nm), 20 bilayers (607 nm), 30 bilayers (610 nm), gradually increases with the deposition of layers in the electrode. The cyclic voltamograms of the films confirmed the peak redox pairs characteristic of Pani and the displacement to the peak oxidation potential when the number of bilayers increased, showing the interaction of the polymer with the NiPc. The current change reflected a linear response to the ammonia released in the fish deterioration process, $R^2 = 0.981$, $I = (2.53 \times 10^{-6}) + (1.064 \times 10^{-5}) \times x$ at room temperature, demonstrating good sensitivity. Through this study it is possible to develop an electrochemical sensor with high sensitivity and also a pH indicator film that produces reliable responses to the pH variation in the fish deterioration process.

Keywords: polyaniline; sensor; ammonia

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química da anilina (a), das formas amina (benzenóides) e iminas (quinóides) (b) e polianilina nas formas reduzida e oxidada (c).....	19
Figura 2: Os vários estados de oxidação da polianilina.....	20
Figura 3: Protonação da polianilina. Conversão de isolante para condutor sem alteração do número de elétrons.....	22
Figura 4: Mecanismo de interação Pani-amônia.....	23
Figura 5: Estrutura das ftalocianinas metálicas clássicas.....	24
Figura 6: Espectros de absorção na região do UV-Vis de derivados ftalocianínicos.....	24
Figura 7: Esquema do aparato montado para destilação da anilina.....	28
Figura 8: Diagrama esquemático da síntese de polianilina.....	30
Figura 9: Esquema para a fabricação do dispositivo eletroquímico.....	31
Figura 10: Etapas para a obtenção de um filme automontado. O substrato é mergulhado alternadamente nas soluções catiônica (1) e aniônica (3), sendo que cada etapa de deposição é seguida por um processo de lavagem (2 e 4).....	32
Figura 11: Esquema do sistema de três eletrodos.....	33
Figura 12: Espectro de absorção no infravermelho da polianilina na forma de base esmeraldina (Pani-BE), obtida nesse trabalho. Obtidos à temperatura ambiente numa faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , a uma resolução de 4 cm^{-1} e uma média espectral de 40 varreduras em pastilhas de brometo de potássio (KBr).....	37
Figura 13: Espectro de absorção no infravermelho da espécie química ftalocianina de níquel (NiPc), obtida nesse trabalho. Obtidos à temperatura ambiente numa faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , a uma resolução de 4 cm^{-1} e uma média espectral de 40 varreduras em pastilha de brometo de potássio (KBr).....	38
Figura 14: Espectro de absorção no infravermelho da espécie química polianilina-ftalocianina de níquel (Pani-NiPc), obtida nesse trabalho. Obtidos à temperatura ambiente numa faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , a uma resolução de 4 cm^{-1} e uma média espectral de 40 varreduras em pastilha de brometo de potássio (KBr).....	39
Figura 15: Espectro de absorção no infravermelho dos filmes poliméricos à base de polianilina: (a) 10 bicamadas, (b) 20 bicamadas e (c) 30 bicamadas, produzidos a partir	

da conjugação de Pani-NiPc. Obtidos à temperatura ambiente numa faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , a uma resolução de 4 cm^{-1} e uma média espectral de 40 varreduras em pastilhas de brometo de potássio (KBr).....	40
Figura 16: Espectro ultravioleta-visível da espécie polianilina (Pani) sintetizada quimicamente e dispersa no solvente dimetilacetamida (DMAc) em comprimentos de onda entre 250 a 800 nm.....	41
Figura 17: Espectros de absorção obtidos dos filmes automontados da estrutura polimérica Polianilina-Níquel ftalocianina (Pani-NiPc), a partir da deposição de 10, 20 e 30 bicamadas em comprimentos de onda entre 250 a 800 nm.....	42
Figura 18: Efeito da sobreposição de camadas (a) e da concentração dos filmes de 10, 20 e 30 bicamadas (b) sobre a absorção de luz dos filmes à base das estruturas poliméricas de polianilina-Níquel ftalocianina (Pani-NiPc) obtidos	43
Figura 19: Voltamogramas cíclicos dos filmes de: (a) Pani (sem camadas de NiPc; (b), (c) e (d) filmes Pani-NiPc consistindo em 10, 20 e 30 bicamadas, respectivamente. Eletrodos: de referência - Ag/AgCl; de trabalho - Au/Pani-NiPc; auxiliar: Pt; taxa de varredura aplicada: 50 mV/s. Medidas eletroquímicas tomadas em meio de HCl 0,5 molL ⁻¹	44
Figura 20: Voltamogramas cíclicos com diferentes taxas de varreduras do eletrodo obtido a partir do filme de Pani-NiPc com 30 bicamadas (a). Variação das densidades de corrente de pico para as diferentes reações redox da Pani em função de $v^{1/2}$ para o filme com 30 bicamadas de Pani-NiPc, a partir dos pares redox A/A' e C/C' (b).....	46
Figura 21: Teste de ciclabilidade por voltametria cíclica (70 ciclos a 50 Mv/s) para o filme 30 Pani-NiPc. Faixa de varredura: -0,2-1,0 V, [HCl] = 0,5 M.....	47
Figura 22: Diagrama de Nyquist dos filmes contendo 10, 20, 30 bicamadas de Pani-NiPc, aplicadas sobre o eletrodo de Au (bicamadas depositadas na superfície). Condições operacionais: amplitude = 10 mV; faixa de frequência: 10 ⁵ a 10 ⁻² Hz; eletrólito: solução tampão fosfato (PBS) 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7, contendo 5mM de K ₃ [Fe(CN) ₆].....	49
Figura 23: Voltamogramas de Onda Quadrada em ausência e presença de amônia. Condições operacionais: frequência: 30 s ⁻¹ ; amplitude: 70 mV; eletrólito: solução de PBS 0,1 molL ⁻¹ , pH 7,0; [NH ₃] = 0,01molL ⁻¹	51
Figura 24: Voltamogramas de onda quadrada da estabilidade da resposta do eletrodo de 30 bicamadas de Pani-NiPc para solução de NH ₃ 0,01 mol L ⁻¹ em meio a solução PBS	

0,1 mol L ⁻¹ pH 7,0. Condições: pré-tratamento catódico do eletrodo em todos os 10 ciclos e $v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$	52
Figura 25: Carta de controle estatístico para monitoramento e identificação de variações no decorrer dos ensaios voltamétricos com o mesmo sensor (n = 10).....	53
Figura 26: Voltamograma de onda quadrada obtidos com o eletrodo de Au/Pani-NiPc em intervalo de concentração de NH ₃ entre $7,8 \times 10^{-6}$ a $8,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e região linear da curva analítica obtida para as respectivas concentrações de amônia.....	54
Figura 27: Estudo do pescado em relação à formação de NH ₃ , empregando o sensor desenvolvido.....	56
Figura 28: variação de pH ao longo dos dias de armazenamento.....	58
Figura 29: Teste para deterioração através da prova de Éber.....	59
Figura 30: Esquema demonstrativo para detecção da amônia.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Atribuições das principais absorções do espectro da Pani.....	37
Tabela 2: Atribuição das bandas da espécie ftalocianina de níquel (NiPc), em seus espectros vibracionais.....	38
Tabela 3: Valores de potencial e densidade de corrente encontrados para os picos anódicos e catódicos, extraídos dos voltamogramas cíclicos apresentados.....	45
Tabela 4: Estudos dos parâmetros da técnica VOQ em solução de PBS 0,1 molL ⁻¹ utilizando eletrodo Pani-NiPc.....	50
Tabela 5: Eficiência analítica do sensor eletroquímico desenvolvido.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATP.....	Trifosfato de adenosina
CV.....	Voltametria cíclica
DMAc.....	Dimetil-acetamida
EM.....	Eletrodo modificado
HCl.....	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
ICP.....	Polímeros Condutores intrínsecos
IR.....	Infravermelho
LbL.....	Layer-by-layer
NH ₃	Amônia
NiPc.....	Ftalocianina de níquel
Pani.....	Polianilina
Pani-EB.....	Polianilina base esmeraldina
Pani-ES.....	Polianilina sal esmeraldina
Pani-NiPc.....	Polianilina – ftalocianina de níquel
PBS.....	Solução tampão fosfato
VOQ.....	Voltametria de onda quadrada
v.....	Estiramento
δ.....	Deformação

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Polímeros Condutores	18
1.2	Polianilina	19
1.3	Dopagem da polianilina	21
1.5	Ftalocianinas	23
1.6	Técnicas de deposição	24
2	OBJETIVOS	26
2.1	Objetivo Geral	26
2.2	Objetivos Específicos	26
3	MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1	Materiais	27
3.2	Soluções e Preparos dos Filmes	28
3.2.1	Purificação da anilina	28
3.2.2	Síntese da Pani	29
3.2.3	Confeção dos eletrodos interligados de ouro	31
3.2.4	Deposição dos filmes no eletrodo de Au	31
3.3	Caracterizações dos filmes poliméricos	32
3.3.1	Por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS)	32
3.3.2	Por espectroscopia no infravermelho (IV)	33
3.3.3	Por voltametria cíclica (VC)	33
3.3.4	Por espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria de onda quadrada	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	Caracterização Espectroscópica dos Filmes Poliméricos	36
4.1.1	Por espectroscopia IV	36
4.1.2	Por espectroscopia UV-visível	40
4.2	Caracterização Eletroquímica dos Sensores	43
4.2.1	Por voltametria cíclica	43
4.2.2	Estudo de estabilidade do filme de 30 bicamadas de Pani-NiPc	47
4.2.3	Por espectroscopia de impedância eletroquímica	48
4.3	Otimização dos Parâmetros de Voltametria de Onda Quadrada (VOQ)	49
4.3.1	Avaliação do sensor por VOQ na ausência/presença de NH ₃	50
4.4	Estudo estabilidade do Eletrodo de 30 Bicamadas de Pani-NiPc	51
4.5	Curva Analítica para Amônia	53

4.6 Determinação da vida-de-prateleira do pescado	56
4.7 Estudo da mudança de pH nas amostras de pescados	57
4.7.1 <i>Prova para amônia em pescado (Prova de Éber)</i>	58
4.7.2 <i>Resposta qualitativa de cor de filme à amônia volátil</i>	59
5 CONCLUSÃO	61
REFERÊNCIAS	63