

ESTUDO CAPACITIVO DE FILME POLIMÉRICO À BASE DE ANILINA COMO AGENTE MODIFICADOR DE PLATAFORMA SENSORA

Renata Miranda Gomes¹

Liandra Roberta Linho da Cunha Coutinho²

Ana Karolina de Almeida Lucas³

⁴

Ricardo Ataíde de Lima⁵

INTRODUÇÃO

Um biossensor é um dispositivo que é capaz de analisar qualitativa e quantitativamente amostras de interesse em quantidades muito pequenas, na qual amostras de origem biológica que são combinadas à transdutores, são capazes de converter o que foi aferido em um sinal mensurável. (CHOI,2007)

Os polímeros condutores são materiais que têm sido cada vez mais estudados por possuírem características favoráveis à aplicação em dispositivos eletrônicos, em especial os biossensores. Para um melhor desempenho, os polímeros são aplicados sobre uma superfície sensora na forma de filme fino com o objetivo de obter as propriedades elétrica desejadas, como por exemplo armazenamento e/ou formação de carga elétricas. O filme formado tem por função aumentar a área eletroativa da plataforma sensora tornando a condução elétrica rápida e efetiva. A polianilina (PANI) possui diversas características, onde destacam-se a facilidade de dopagem e desdopagem, alterações na condutividade do material e espectro de absorção. Quando utilizado para supercapacitores, o PANI desempenha um papel de armazenamento de cargas via reação redox. (OKAMOTO,1998)

O PANI se encontra no grupo dos Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI), pois o mesmo apresenta ligações simples e duplas conjugadas que tornam o polímero susceptível à reações de óxido-redução, que resultam na formação de carga, responsáveis pela condução elétrica. (FAEZ,2000)

A síntese da polianilina é feita pela adição de um agente oxidante ou por oxidação eletroquímica do monômero na superfície de um eletrodo de trabalho. A facilidade com que a polianilina é dopada faz dele um polímero atraente para o desenvolvimento de estruturas sensoras. (EFTEKHARI,2017)

Segundo Mattoso, a anilina pode sofrer um processo de auto dopagem quando adicionada ao ácido sulfúrico. Nesse caso ocorre a substituição de um hidrogênio do anel benzênico por um SO₃H, o que faz com que a PANI se mantenha dopada mesmo em pH's básicos ou alcalinos. (MATOSSO,1996)

O estudo de materiais com características capacitivas é de grande importância, visto que esses materiais apresentam uma energia limpa e versátil armazenando e liberando carga (SHUKLA,2012).

O objetivo deste trabalho é a confecção de um filme polimérico a base de Polianilina, utilizando como agente oxidante o ácido sulfúrico. A solução é dividida em diferentes pH's

¹ Mestranda da Pós-Graduação em Engenharia dos Sistemas da Universidade de Pernambuco ,renata_mg12@yahoo.com.br ;

² Mestranda da Pós-Graduação em Engenharia Biomédica da UFPE, coutinholrpc@outlook.com;

³ Mestranda da Pós-Graduação em Engenharia dos Sistemas da Universidade de Pernambuco, akal@poli.br;

⁴

⁵ Professor Adjunto da Universidade de Pernambuco, ricardo.lima@poli.br

(3,4,5 e 6), usando a técnica da voltametria cíclica num sistema trieletródico em $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4+}$ à 0,005M fazendo uso de um eletrodo para avaliação da condutividade e em seguida análise do valor da capacitância dos filmes.

Como resultado foi possível observar que, como mostrado na literatura, que o filme apresentou uma melhor condutividade em pH 3 e 4, bem como o filme formado mostrou aumento da capacitância com o aumento do pH, o que leva ao aumento da protonação da anilina.

METODOLOGIA (OU MATERIAIS E MÉTODOS)

Reagentes e Soluções:

- Ferrocianeto de potássio, ferricianeto de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) foram obtidos da VETEC (São Paulo, Br)
- H_2SO_4 -Química Moderna
- Anilina adquiridos da Sigma-Aldrich

O primeiro passo é a limpeza do eletrodo de carbono vítreo, seguido da confecção do filme de anilina e deposição na superfície do eletrodo de carbono vítreo limpo. Foi realizado um estudo que compara o pH com o valor da capacitância bem como a atividade redox do eletrodo limpo e modificado através do uso de um sistema tri-eletródico e um potenciostato. Após obtidos os gráficos, foi possível verificar o pH que apresentou aumento da área eletroativa após a deposição do filme. Foi possível também fazer o cálculo da área de cada gráfico para obter os valores de capacitância de cada filme.

DESENVOLVIMENTO

A formação e caracterização do filme condutor foi realizado de acordo com as seguintes etapas: limpeza do eletrodo; deposição do filme PANI e estudo de pH e capacitância. Para realização do experimento foram utilizados Eletrodos de Carbono Vítreo (ECV), Anilina (Sigma-Aldrich) e Ácido Sulfúrico.

Antes de efetuar a deposição do filme polimérico na superfície do eletrodo, se faz necessário submeter à superfície do ECV ao procedimento de limpeza mecânica a partir de protocolo padrão. Neste procedimento, a superfície do eletrodo foi polida em um tecido aveludado embebido em alumina, o processo foi repetido em diferentes concentrações de alumina (0,5 μ , 0,3 μ e 0,1 μ respectivamente) utilizando movimentos em forma de movimento circular cruzado (∞) durante 2 min. Para verificação da remoção de resíduos da superfície sensora foram registrados voltamogramas cíclicos em sonda de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4+}$ à 0,005 M. Nos voltamogramas cíclicos obtidos foram analisadas as diferenças entre as voltagens de pico e valor da corrente anódico e catódico (E_{pa} e E_{pc} , respectivamente).

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um sistema tri-eletródico composto por eletrodo de trabalho (eletrodo de carbono vítreo, diâmetro= 2 mm), de referência (eletrodo de Ag/AgCl) e auxiliar/contra-eletrodo (fio helicoidal de platina). Todas as aquisições eletroquímicas foram realizadas utilizando o potenciostato Autolab PGSTAT204 (Metrohm), controlado pelo software NOVA 2.1. Para estudo da plataforma sensora, foram utilizadas a Voltametria Cíclica (VC), analisando a construção e o funcionamento por meio das técnicas. Na VC foi utilizada janela de potencial de -0,2 a 0,6 V, velocidade de varredura de 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e passo de 10 mV.

Após a limpeza do ECV, a fim de avaliar em qual pH o filme seria mais condutivo, foi feita uma solução de 20ml de água pura, 1 ml de ácido sulfúrico e 1 ml de anilina, que foi

levada para agitação. A solução única foi dividida em 4 partes para ajustar os quatro valores de pH (3,4,5 e 6) com o uso de um pHmetro. Em seguida, 0,2µl foi depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo e levado para a estufa para secar a 60 graus por 20 minutos. Após secos, os ECV foram imersos em uma sonda de Fe (CN)₆³⁺/Fe (CN)₆⁴⁺ à 0,005M e foram submetidos a uma janela de potencial de -0,4 a 0,6, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ durante 3 ciclos. Após obtidos os gráficos, foi possível verificar o pH que apresentou aumento da área eletroativa após a deposição do filme. Foi possível também fazer o cálculo da área de cada gráfico para obter os valores de capacitância de cada filme.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos aqui implementados de voltametria cíclica indicam que o valor de pH tem influência proporcional nos valores de potenciais de pico redox, na eletroatividade e condutividade do filme. O pH 3 apresentou maior condutividade com aumento da área eletroativa. O que é possível inferir que neste valor de pH, houve a dopagem da polianilina na forma de sal de esmeraldina (forma condutora) devido a um pico próximo ao eletrodo limpo. Além do aumento da condutividade, houve o aumento da capacitância, mostrado pelo alargamento do semicírculo com o aumento do pH da solução.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos mostram que o filme de Polianilina produzido pode ser utilizado para modificação de superfície eletródica, já que o filme de Polianilina teve aumento de potencial após a dopagem do polímero. Devido aos grupos amina presentes na estrutura da Polianilina, o filme pode vir a ser utilizado para servir de suporte para aplicações em imunossensores.

Palavras-chave: Biossensores; polímeros; polianilina; voltametria cíclica

REFERÊNCIAS

A. Eftekhari, Lei Li, Yang Yang, “Polyaniline supercapacitores”, *Journal of Power Sources*, 347, 86-107, 2017.

CHOI, Jeong-Woo *et al.* *Nanotechnology in Biodevices. J. Microbiol. Biotechnol.*, v.17, n.1, p.5-14, 2007.

Faez, R.; Reis, C.; De Freitas, P.S.; Kosima, O.K.; Ruggeri, G.; De Paolli, M. A.; *Química Nov. na Esc. Condut.* 2000.

H. Okamoto and T. Kotaka, “Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization: Effect of ph in electrochemical polymerization media on the primary structure and acid dissociation constant of product polyaniline films,” *Polymer*, vol. 39, no. 18, pp. 4349–4358, 1998.

L. H. C. Mattoso, “Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades,” *Química Nova*, vol. 19, no. 4, pp. 388–399, 1996.

Shukla, A. Banerjee, K.; Ravikumar, A. M. K. e Jalajakshi, A. “Electrochemical capacitors: Technical Challenges and Prognosis for Future Markets,” *Electrochimical. Acta*, vol. 84, pp. 165–173, 2012.