

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUIZA DE MATTOS MANICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIPIRROL PARA
APLICAÇÃO COMO SENSOR ELETROQUÍMICO DE ÁCIDO ASCÓRBICO**

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUIZA DE MATTOS MANICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIPIRROL PARA
APLICAÇÃO COMO SENSOR ELETROQUÍMICO DE ÁCIDO ASCÓRBICO**

Trabalho de conclusão apresentado
junto à atividade de ensino “Projeto
Tecnológico” do Curso de Química
Industrial, como requisito parcial para
a obtenção do grau de Bacharel em
Química Industrial.

Profa. Dra. Jacqueline Ferreira Leite Santos

Orientadora

Dra. Lara Fernandes Loguercio

Co-orientadora

Porto Alegre
2019

RESUMO

O ácido ascórbico (AA) é uma importante vitamina presente em diversos alimentos como frutas, verduras e legumes, e que desempenha importante papel na saúde humana, sendo, portanto, a determinação de sua concentração em alimentos e suplementos muito importante para avaliação da qualidade dos mesmos. Diversos métodos são empregados para determinação de sua concentração, dentre eles destaca-se o eletroquímico por se tratar de um método que possibilita a determinação da concentração *in situ*, sendo mais simples e rápido do que os demais, além de seu baixo custo. Sensores eletroquímicos baseados em polímeros condutores vêm sendo amplamente estudados e aplicados pois possibilitam a combinação das propriedades do polímero e de seus dopantes para obtenção de um material com melhoras no seu desempenho. Neste trabalho foi proposta a síntese de nanocompósitos de polipirrol (PPI) dopado com índigo carmim (IC) e dodecil sulfato de sódio (DS), juntamente com nanopartículas de prata (NPAg), através do método de eletropolimerização *in situ*. Através de espectroscopia UV-Vis e microscopia eletrônica de varredura verificou-se que a incorporação de DS na matriz do polímero, contribui para o aumento do grau de dopagem e rugosidade. A presença de NPAg e DS contribuíram para melhorar a performance do sensor eletroquímico na determinação do AA. O eletrólito constituído de solução tampão fosfato com pH 3 foi o mais adequado determinação deste analito. Através da curva de calibração foi encontrada uma faixa linear de 0,2 a 2,0 mmol.L⁻¹ e um limite de detecção (LD) de 8,82 µmol.L⁻¹ e 14,5 µmol.L⁻¹ para os filmes PPI-IC-DS e PPI-IC-DS-NPAg, respectivamente. A análise de interferentes mais comumente encontrados em amostras que contém AA mostrou que os materiais obtidos são sensíveis e seletivos para determinação de AA. Portanto, o método proposto é eficiente para obtenção de um sensor eletroquímico de ácido ascórbico, sendo promissor para aplicação em amostras reais.

Palavras-chave: Polipirrol, ácido ascórbico, sensor eletroquímico.

ABSTRACT

Ascorbic acid (AA) is an important vitamin present in many foods, such as fruits and vegetables, and plays an important role in human health. Therefore, the determination of its concentration in foods and supplements is very important to evaluate their quality. Several methods are used to determine its concentration, among which the electrochemical stands out because it is a method that allows the determination of concentration *in situ*, is simpler, faster and less expensive than others similar devices. Electrochemical sensors based on conductive polymers have been widely studied and applied because they allow the combination of polymer and dopants properties to obtain a material with improved performance. In this work, the synthesis of polypyrrole (PPI) doped with indigo carmin (IC) and sodium dodecyl sulfate (DS) with silver nanoparticles (NPAg) nanocomposites was proposed using *in situ* electropolymerization method. Analysis of UV-Vis spectroscopy and scanning electronic microscopy showed an increase of doping degree and roughness. The presence of AgNP, in addition to DS, improved the sensor performance on the determination of AA. The phosphate buffer solution with pH 3 was found as the more appropriated electrolyte to determine this analyte. The PPI-IC-DS and PPI-IC-DS-NPAg responded to AA in a linear range from 0.2 to 2.0 mmol.L⁻¹, presenting a limit of detection (LOD) of 8.82 μmol.L⁻¹ and 14.5 μmol.L⁻¹, respectively. Analysis of interference using usual chemical species in samples with AA showed a sensitive and selective material to AA determination. Therefore, the proposed method is efficient to obtain an electrochemical sensor for ascorbic acid, in addition is promising for application in real samples.

Key-words: Polypyrrol, ascorbic acid, electrochemical sensor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Evolução do espectro de absorção do polipirrol com diferentes níveis de dopagem. (Fonte: BRÉDAS, 1984).	13
Figura 2. Estrutura molecular dos íons dopantes utilizados no trabalho. a) IC e b) SDS. Fonte: LOGUERCIO, 2014.	14
Figura 3. Representação esquemática dos locais de interação entre as nanopartículas metálicas e o polímero politiofeno. Fonte: LOGUERCIO, 2014.	15
Figura 4. Reação de oxidação inicial do ácido ascórbico.	17
Figura 5. Esquema ilustrativo da eletropolimerização <i>in situ</i> do filme de nanocompósito PPI/IC/DS/NPAg.	22
Figura 6. Espectros de absorção UV-VIS do filme de NPAg sintetizados eletroquimicamente.	25
Figura 7. Voltamograma do filme de NPAg em solução de 0,1 mol.L ⁻¹ de LiClO ₄ . Avaliado o 5° ciclo.	26
Figura 8. Espectros de absorção UV-VIS dos filmes sintetizados eletroquimicamente.	27
Figura 9. FTIR-ATR dos diferentes filmes sintetizados.	28
Figura 10. Voltamograma dos diferentes filmes sintetizados em solução de 0,1 mol.L ⁻¹ de LiClO ₄ . Avaliado o 2° ciclo.	29
Figura 11. MEV dos filmes de PPI-IC (A, A1 e A2); PPI-IC-NPAg (B, B1 e B2); PPI-IC-DS (C, C1 e C2); PPI-IC-DS-NPAg (D, D1 e D2).	31
Figura 12. Voltamogramas dos filmes sintetizados utilizando soluções com diferentes pH, contendo 1 mM de AA.	33
Figura 13. Voltamogramas dos filmes PPI-IC, PPI-IC-NPAg, PPI-IC-DS e PPI-IC-DS-NPAg em solução tampão fosfato contendo diferentes concentrações de AA.	34
Figura 14. Cronoamperograma da análise de interferentes na determinação do ácido ascórbico.	37
Figura 15. Voltamograma da análise de interferentes na determinação do ácido ascórbico.	38
Figura 16. Voltamograma da análise de interferência da glicose na determinação de AA.	39

LISTA DE ABREVIATURAS

AA – Ácido ascórbico

BV - Banda de valência

BC - Banda de condução DS - Dodecil sulfato

IC - Índigo carmim

FISPQ – Ficha de informação de segurança de produto químico

FTIR-ATR - Espectroscopia no infravermelho com reflexão total atenuada

FTO - Filme de óxido de estanho dopado com flúor

LSPR – *Localized surface plasmon resonance* (ressonância de plasmon de superfície)

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

NPAg - Nanopartículas de prata

PBS – *Phosphate buffered saline* (tampão fosfato salino)

PICe - Polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos

PIC - Polímeros intrinsecamente condutores

PPI – Polipirrol

UV-VIS - Ultravioleta-Visível

VC - Voltametria cíclica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1. POLÍMEROS CONDUTORES	11
2.2. NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	14
2.3. SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES.....	15
2.4. ÁCIDO ASCÓRBICO	16
3. OBJETIVOS	19
4. PROPOSTA TECNOLÓGICA	20
5. METODOLOGIA.....	21
5.1 LIMPEZA DOS ELETRODOS DE TRABALHO.....	21
5.2 SÍNTESE DOS FILMES DE POLIPIRROL.....	21
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	22
5.3.1 Caracterização óptica	22
5.3.2 Caracterização eletroquímica	22
5.3.3 Caracterização estrutural.....	23
5.3.4 Caracterização morfológica	23
5.4 APLICAÇÃO DOS FILMES COMO SENSOR DE ÁCIDO ASCÓRBICO	23
5.4.1 Determinação do pH	23
5.4.2 Determinação do eletrodo de trabalho.....	23
5.4.3 Análise de interferentes	23
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
6.1 FORMAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA	25
6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE POLIPIRROL.....	26

6.2.1 Caracterização óptica	26
6.2.2 Caracterização estrutural	27
6.2.3 Caracterização eletroquímica	28
6.2.4 Caracterização morfológica	30
6.3 APLICAÇÃO DOS FILMES COMO SENSOR PARA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO	32
6.3.1 Determinação do melhor eletrólito	32
6.3.2 Determinação dos melhores filmes.....	33
6.3.3 Análise de interferentes	37
7. ANÁLISE DE CUSTOS	40
8. IMPACTO AMBIENTAL.....	42
9. CONCLUSÃO.....	43
10. REFERÊNCIAS.....	44

1. INTRODUÇÃO

Métodos para a determinação da concentração de ácido ascórbico têm sido cada vez mais demandados e investigados para aplicação em diagnósticos clínicos, análises farmacêuticas e em indústrias de alimentos, uma vez que se trata de uma vitamina extremamente importante para o nosso organismo (auxilia no sistema imunológico e na síntese do colágeno, atua como antioxidante já que neutraliza os efeitos dos radicais livres em nosso organismo, entre outras funções), e que está presente em uma ampla variedade de frutas e vegetais, suplementos vitamínicos, produtos farmacêuticos, fluídos biológicos, além de ser utilizado como aditivo em diversos alimentos e bebidas. Apesar de toda funcionalidade e importância do ácido ascórbico, sua ingestão excessiva pode levar à formação de pedras nos rins, diarreia e epilepsia abdominal.¹ Pode-se empregar diferentes técnicas analíticas para a determinação deste composto, incluindo métodos ópticos, cromatográficos e eletroquímicos. Dentre estes, destaca-se os eletroquímicos que vem ganhando cada vez mais destaque desde os anos 70, devido a simplicidade, baixo custo, tempo de análise e versatilidade de materiais sensores que podem ser utilizados na sua construção. Este método é viável para determinação de AA, uma vez que esta molécula é eletroativa, podendo ser facilmente oxidada na superfície do eletrodo.

Há uma variedade muito grande de materiais que podem ser usados na construção de sensores eletroquímicos para AA, na busca por propriedades catalíticas, sensibilidade e seletividade melhores. Neste contexto, destacam-se os polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos (PICE), devido suas propriedades relacionadas às matrizes adequadas para permitir fácil fluxo de cargas eletrônicas, durante os processos eletroquímicos.²⁻⁴ O polipirrol, por exemplo, é empregado em aplicações que incluem dispositivos eletrocromáticos, eletrônicos, baterias, devido a propriedades, como: alta condutividade, que depende da natureza do dopante, boa estabilidade química, facilidade de síntese e o possível controle de suas propriedades eletroquímicas através das condições experimentais de síntese, uma vez que suas propriedades dependem fortemente da concentração do dopante, temperatura, meio eletrolítico, dentre outras.^{5,6} Adicionalmente, as propriedades destes materiais

em dispositivos sensores podem ser melhorada através da sua combinação com nanopartículas metálicas em nanocompósitos.

Nanoestruturas metálicas têm sido amplamente aplicadas para detecção em sistemas biológicos, sensoriamento ambiental e eletroquímico. Estas estruturas são normalmente obtidas através da síntese química ou fabricação de nanoestruturas em filmes de prata, ouro ou cobre, controlando-se o tamanho e a forma dos materiais, de modo a permitir diferentes aplicações e melhoras nas propriedades ópticas e eletroquímicas, por exemplo.⁷

Objetivando o estudo do efeito da composição de filmes de polipirrol na determinação eletroquímica de AA, neste trabalho sintetizou-se filmes de nanocompósitos deste polímero utilizando como dopantes índigo carmim e dodecil sulfato de sódio, juntamente com o precursor de nanopartículas de prata (nitrato de prata, AgNO_3). As propriedades ópticas, eletroquímicas e morfológicas dos filmes obtidos foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis, voltametria cíclica e microscopia eletrônica de varredura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS CONDUTORES

A partir de 1977, os polímeros que eram utilizados apenas como isolantes elétricos, passaram a ter propriedades elétricas também descritas devido ao trabalho de Shirakawa e cols.⁸ que verificaram o aumento da condutividade do poli(acetileno) em até dez ordens de grandeza após o tratamento com ácido ou base de Lewis. Esse fato despertou grande interesse por parte de um número significativo de grupos de pesquisa criando a área de polímeros intrinsecamente condutores (PIC). Esses polímeros possuem uma sequência de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica e passam de isolantes a condutores através de um processo de óxido-redução do sistema π conjugado. As reações de oxidação (ou redução) na cadeia polimérica tem como consequência a formação de cargas positivas (ou negativas) deslocalizadas, as quais são neutralizadas pela incorporação de ânions (ou cátions) chamados de dopante, podendo a condutividade desses materiais ser aumentada através do contra-íon utilizado como dopante e do método de preparação.^{2,3,9}

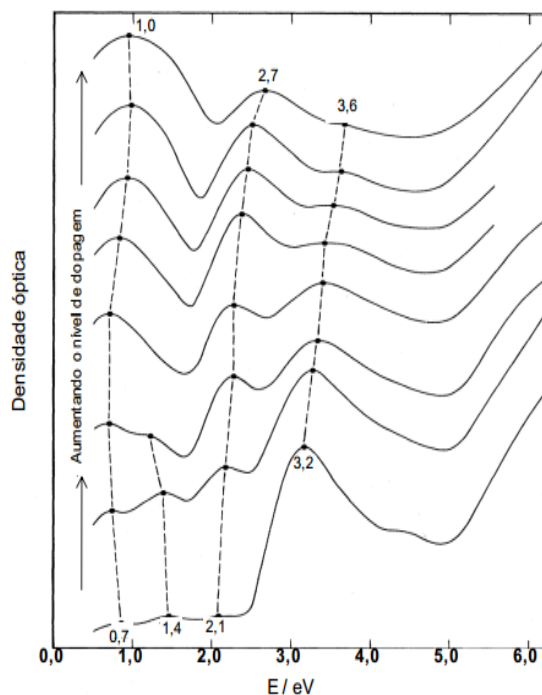
O modelo teórico mais empregado para explicar a condução elétrica em polímeros intrinsecamente condutores é o modelo do *polaron/bipolaron*, que é uma extensão do *Modelo de Bandas*. A formação de estados eletrônicos na zona proibida ou *gap* (região de energia entre o topo da banda de valência (BV) e fundo da banda de condução (BC)) ocorre quando a cadeia polimérica com ligações duplas conjugadas sofre um processo de oxidação, induzindo a formação de uma carga localizada por um processo energeticamente favorecido, sendo que o estado ionizado pode ser estabilizado por uma distorção geométrica local.^{9,10} Esse processo conduz à formação de estados eletrônicos na região do *gap* causando um deslocamento energético acima da BV e abaixo da BC.

A oxidação da cadeia polimérica forma um cátion radical que é chamado *polaron*, quando um segundo elétron é removido da cadeia polimérica, ocorre a formação de um outro *polaron* ou a formação de um *bipolaron* (dicátion). O conceito do modelo *bipolaron* é mais aceito, pois assume-se a formação de múltiplos estados diiônicos termodinamicamente estáveis (bipolarons) durante

os processos de ionização associados com distorções geométricas locais da cadeia. Além disso, o estado *bipolaron* localmente distorcido compreende somente quatro ou cinco unidades monoméricas de um segmento polimérico e o ganho de energia, em comparação a dois estados polarons, é de 0,4 eV.^{3,11} O modelo *polaron/bipolaron* explica a condutividade de PICE como o polipirrol, que é especialmente promissor devido a suas excelentes propriedades redox, ópticas e elétricas, além de apresentar boa estabilidade ambiental, síntese relativamente fácil e alta condutividade comparada a outros polímeros condutores.

A formação dos polarons e bipolarons pode ser evidenciada através de espectroscopia eletrônica. De acordo com a literatura (Figura 1), quando o PPI se encontra em baixos níveis de oxidação, apresenta um máximo de absorção em torno de 3,16 eV devido a energia de gap associada a transição da banda de valência para a banda de condução (π - π^*). A medida que o nível de dopagem aumenta, novas bandas de absorção podem ser observadas, em torno de 2,1 eV associada às transições da banda de valência para o estado polaron antiligante (π -P*), em 1,4 eV devido às transições do estado polaron ligante para o polaron antiligante (P-P*) e por fim em 0,7 eV, atribuída às transições da banda de valência para o estado polaron ligante (π -P).⁹ Entretanto, com o aumento do nível de dopagem, e conseqüentemente o aumento da formação estados bipolarons, ocorre o desaparecimento e ou deslocamento de algumas bandas para menores níveis de energia, conforme pode ser observado na Figura 1.

Figura 1. Evolução do espectro de absorção do polipirrol com diferentes níveis de dopagem. (Fonte: BRÉDAS, 1984).

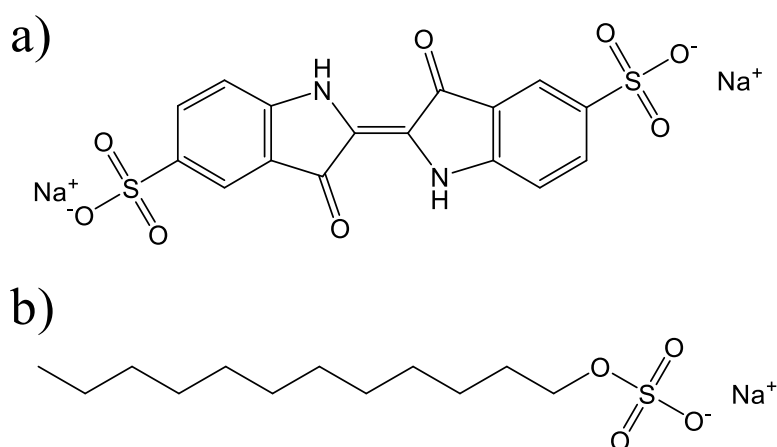


Filmes de polipirrol podem ser facilmente obtidos com a incorporação de ânions como dopante (dopagem tipo-p), através dos métodos de polimerização química e eletroquímica.^{2,3} Entretanto, os métodos eletropolimerização são os mais utilizados, uma vez que os monômeros presentes na superfície do eletrodo de trabalho sofrem oxidação para formar cátions radicais que reagem com outros monômeros ou radicais, formando cadeias poliméricas insolúveis na superfície do eletrodo, permitindo a obtenção do material na forma de filmes suportados sobre um substrato condutor, o que possibilita a realização de diversas aplicações.¹²

Os métodos de síntese eletroquímicos envolvem a incorporação de contra íons para manter a eletroneutralidade do sistema durante o processo de eletropolimerização. As propriedades do material, como condutividade, solubilidade e morfologia são fortemente influenciadas pela natureza do contra íon incorporado como dopante, do solvente e do eletrólito utilizado e da temperatura de síntese, tornando possível a modulação desses parâmetros de acordo com a aplicação desejada.¹³ Alguns autores relatam que a síntese eletroquímica de polipirrol utilizando soluções aquosas contendo dopantes como um corante dianiônico solúvel em água, por exemplo índigo carmim (IC),

permite que estas moléculas se encontrem perpendicularmente entre as cadeias de polipirrol, facilitando o transporte de massa para o polímero devido a um aumento do grau de ordenamento da cadeia polimérica, e a utilização de surfactantes como o DS, devido a sua característica anfifílica (polar-apolar) tende a ficar aprisionado à matriz do PPI observando-se uma melhoria nas propriedades eletroquímicas, elétricas e mecânicas, além de contribuir para o aumento do coeficiente de difusão do filme.^{3,4,11}

Figura 2. Estrutura molecular dos íons dopantes utilizados no trabalho. a) IC e b) SDS. Fonte: LOGUERCIO, 2014.



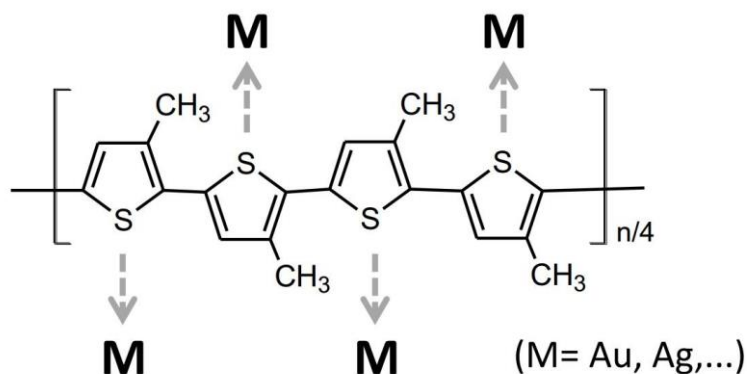
2.2. NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Na síntese de nanocompósitos busca-se combinar as propriedades que os componentes possuem individualmente para obter um material com propriedades melhoradas, sendo pelo menos um desses componentes obtidos em escala nanométrica. Recentes trabalhos demonstram que as propriedades, ópticas, elétricas e eletroquímicas dos polímeros condutores podem ser melhoradas na presença de nanopartículas metálicas incorporadas à matriz destes polímeros durante os processos de polimerização.¹⁴⁻¹⁶

A interação entre o PICE e as nanopartículas metálicas ocorre possivelmente através de um grupamento doador de elétrons presente no polímero. Por exemplo, no caso de polímeros condutores contendo átomos de enxofre na sua estrutura, as interações químicas ocorrem entre os metais

(NPAg e NPAu) e o enxofre (Metal-S), como ilustrado na (Figura 3) para o polímero politiofeno.¹⁷

Figura 3. Representação esquemática dos locais de interação entre as nanopartículas metálicas e o polímero politiofeno. Fonte: LOGUERCIO, 2014.



As nanopartículas de prata são nanomateriais inorgânicos com excelentes propriedades ópticas.¹⁸ Os métodos de síntese mais utilizados para obtenção de nanocompósitos de PPI e nanopartículas de prata são métodos de polimerização química envolvendo duas etapas de eletrodeposição de nanopartículas de prata utilizando como eletrodo de trabalho filmes de polipirrol, entretanto não há estudos descrevendo a utilização de métodos de síntese eletroquímicos *in situ* para obtenção destes nanocompósitos.^{16,19-21} Adicionalmente, esses materiais apresentam aplicações relevantes em desenvolvimento de sensores eletroquímicos, atividade antibactericida, biomateriais antimicrobianos, biossensores, entre outros.¹⁸

2.3. SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES

Filmes de PICE suportados sobre substratos condutores têm sido amplamente estudados devido a suas aplicações, em especial como sensores ou biossensores eletroquímicos não enzimáticos. Este tipo de sensor desperta cada vez mais o interesse de diversos autores^{22,23} devido algumas vantagens em relação a obtenção de sensores químicos, como baixo custo, portabilidade, facilidade de fabricação, obtenção de informações *in situ* e em tempo real, controle das reações eletródicas, entre outras.²⁴ Como é possível controlar as

propriedades do filme obtido a partir do método de síntese e dopantes utilizados, torna-se possível melhorar sua capacidade de detecção e sensibilidade para determinadas moléculas.²⁵ Além disso, é possível reduzir algumas interferências obtendo-se uma superfície seletiva a alguns compostos, uma vez que filmes depositados sobre os eletrodos podem atuar como uma espécie de catalisador das reações que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo e o analito, reduzindo o potencial das espécies ativas ou atuando como mediador redox.²⁴

Entre os PICe, o polipirrol tem sido amplamente estudado e aplicado como sensor eletroquímico para detecção de ácido ascórbico devido a suas interessantes propriedades químicas e físicas provenientes do seu sistema π conjugado, como boa condutividade eletrônica e atividade eletroquímica redox, mesmo em soluções neutras, o que permite até mesmo o aprisionamento de uma vasta gama de biocatalisadores.²⁶ Além do polipirrol apresentar uma boa condutividade eletrônica, elevada área superficial e baixa resistência a difusão ao longo de um intervalo de potencial razoavelmente amplo, a janela de potencial que define a região em que o polímero apresenta atividade redox corresponde com a região em que o ácido ascórbico é eletroquimicamente ativo. De acordo com a literatura, o ácido ascórbico pode ser pré-concentrado na superfície do polímero, sendo assim, a reação pode ser catalisada tanto pelo próprio polipirrol quanto pelo mediador redox ligado a ele, melhorando a cinética de oxidação do ácido ascórbico.²⁶

2.4. ÁCIDO ASCÓRBICO

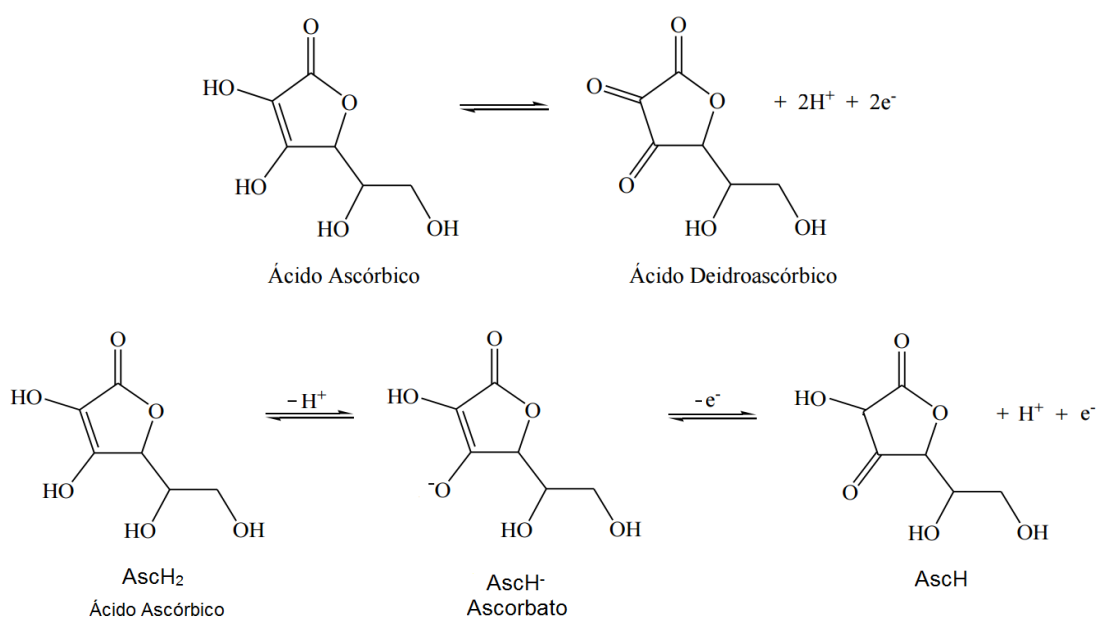
O ácido ascórbico ou vitamina C (AA ou H₂A) é uma das substâncias mais importantes solúveis em água pois está presente em frutas, vegetais, fluídos biológicos, produtos farmacêuticos, refrigerantes, entre outros. Ácido ascórbico tem função benéfica para saúde, podendo ser adicionado a alimentos com a função de antioxidante para estabilização da cor e do aroma, bem como para prolongar a vida útil comercial de vários produtos. Além disso, pode também ser utilizado para aprisionar radicais livres, sendo importante no tratamento de doenças como o câncer e doença de Parkinson. No entanto, AA pode ser sintetizado por plantas e muitos mamíferos, mas não pelo homem. A

melhor maneira de recebermos os benefícios provenientes do ácido ascórbico é através da ingestão de frutas e vegetais frescos ou com um mínimo de processamento.²⁷

A determinação da concentração de ácido ascórbico é extremamente essencial para a qualidade dos alimentos. Várias técnicas analíticas como por exemplo, espectrofotometria em fase sólida, método de iodo e cromatografia líquida, foram desenvolvidas para estudar a concentração de AA em alimentos, remédios e plantas. No entanto, todos estes métodos envolvem pré-tratamento de amostras, muitas vezes complicados e instrumentos caros. Análises eletroquímicas podem evitar esses inconvenientes e com isso tornam-se um método conveniente para determinação de ácido ascórbico em amostras reais.²⁸

A eletro-oxidação do ácido ascórbico tem sido investigada utilizando diferentes polímeros condutores modificados como eletrodos, uma vez que podem atuar como eletrocatalisadores, possuindo assim a capacidade de otimizar a reação de oxidação do AA. O que pode ocorrer é que com valores de pH menores do que o primeiro pka de AA (ca. 4,17) dois prótons podem estar envolvidos na reação, no entanto, para maiores valores de pH o processo de oxidação só irá envolver a perda de um único próton, devido ao fato do ácido ascórbico estar na forma AscH^- ,²⁶ como demonstrado na Figura 4.

Figura 4. Reação de oxidação inicial do ácido ascórbico.



O ácido ascórbico na presença de oxigênio ou de um catalisador, rapidamente se oxida convertendo-se a dehidroascórbico. Essa substância ao reagir com dois prótons converte-se a ácido 2,3 dicetogulônico, que por sua vez perde duas moléculas de água e uma molécula de CO_2 convertendo-se a furfural.²⁹ No entanto, a irreversibilidade da oxidação eletroquímica do ascorbato pode estar atribuída a fatores eletrostáticos. Isso se deve ao fato de ocorrerem interações de grupos funcionais aniônicos presentes na superfície de eletrodos modificados com os ânions AH^- , podendo assim atuar como uma barreira interfacial para transferência de elétrons.

3. OBJETIVOS

Sintetizar filmes de nanocompósitos de polipirrol e nanopartículas de prata e aplicá-los como sensores eletroquímicos de ácido ascórbico.

Objetivos específicos

- Sintetizar filmes de nanocompósitos de polipirrol dopado com índigo carmim e dodecil sulfato, juntamente com nanopartículas de prata utilizando-se o método de eletropolimerização *in situ*;
- Caracterizar os filmes sintetizados por espectroscopia no UV-Vis, infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e eletroquímica (voltametria cíclica), para estudo do efeito da composição dos filmes na determinação de ácido ascórbico;
- Aplicar os filmes sintetizados como sensores eletroquímicos para detecção de ácido ascórbico.

4. PROPOSTA TECNOLÓGICA

O ácido ascórbico trata-se de uma vitamina extremamente importante para a saúde humana, já que participa de diversas reações redox metabólicas no nosso organismo, removendo radicais livres das células e assim as protegendo contra danos oxidativos, melhorando o sistema imune, prevenindo escorbuto, resfriados, câncer, entre outras doenças.³⁰ Infelizmente essa vitamina não pode ser sintetizada pelo nosso organismo, sendo, portanto, totalmente obtida através da dieta, já que a mesma se encontra amplamente presente em frutas e vegetais.²⁹ Logo, é de grande relevância para a sociedade a existência de instrumentos que possibilitem a determinação da concentração de ácido ascórbico presente nos alimentos e suplementos. Diversos métodos já vêm sendo empregados como a cromatografia líquida, espectrofotometria em fase sólida, entre outras; porém, estas técnicas envolvem um preparo de amostras complicados e o uso de instrumentos de custo muito elevado. Com isso entram em destaque as técnicas eletroquímicas, que não necessitam de nenhum pré tratamento das amostras, podendo a determinação ser realizada *in situ*, e com instrumentos muito mais baratos.²⁸

Sensores baseados em PICe vêm sendo bastante estudados e utilizados devido a possibilidade da modificação das propriedades do filme obtido através do controle das condições de síntese e dopantes utilizados.²⁴ Com isto, busca-se desenvolver um sensor formado por polipirrol, índigo carmim, dodecil sulfato de sódio e nanopartículas de prata, com eletropolimerização e crescimento/deposição das nanopartículas *in situ*; visando a obtenção de um sensor com síntese simples e de baixo custo, e que tenha suas propriedades melhoradas pela inserção das nanopartículas metálicas e do surfactante DS.

5. METODOLOGIA

5.1 LIMPEZA DOS ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho (filme de óxido de estanho dopado com flúor depositado sobre vidro, FTO-vidro) utilizados nas sínteses foram previamente limpos, utilizando primeiramente uma solução aquosa de detergente comercial e colocados em banho de ultrassom por 15 min, em seguida os eletrodos foram imersos em acetona, e logo após em etanol, sendo novamente colocados em banho de ultrassom, por 15 min. Antes de cada uma destas etapas, os filmes foram enxaguados com água purificada, e por fim secos em estufa a 60°C.

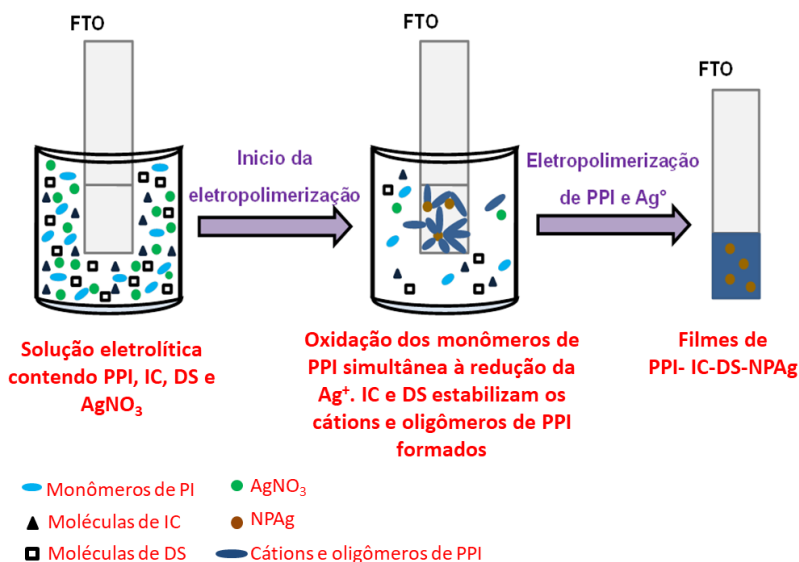
5.2 SÍNTESE DOS FILMES DE POLIPIRROL

Para a síntese dos filmes foi utilizada uma cela eletroquímica contendo três eletrodos conectados a um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo 302N. Os filmes foram eletropolimerizados a temperatura ambiente (ca. 25°C), utilizando um eletrodo de referência (Ag| AgCl| Cl⁻) (sat) (ALS) com diâmetro de 0,4 cm, e um contra eletrodo consistindo de um fio de platina (Degussa S. A.) com 99,9 % de pureza junto a uma placa de platina de 0,9 x 1,3 cm², com 99,9 % de pureza, Platilab Ltda. O eletrodo de trabalho consistiu em vidro recoberto com um filme fino de óxido de estanho dopado com flúor (SnO₂: F, FTO-vidro), (Solaronix), (2 cm x 1 cm), com resistência de 15 Ω.cm⁻² e espessura total de 2,2 mm, sendo os filmes sintetizados sobre uma área delimitada com fita adesiva de 1 cm².

O PPI foi previamente destilado para o preparo das soluções de síntese, utilizando uma bomba de recirculação durante o processo. O pirrol destilado foi armazenado sob atmosfera de nitrogênio e ambiente refrigerado a ca. 4°C. O filme de nanocompósito (Figura 5) foi eletropolimerizado através do método de voltametria cíclica (VC) (faixa de potencial entre -0,3 e 1,3 V por 3 ciclos com velocidade de varredura de 30 mV.s⁻¹), utilizando uma solução aquosa de PPI (0,1 mol.L⁻¹), IC (0,005 mol.L⁻¹), DS (0,05 mol.L⁻¹) e AgNO₃ (0,002 mol.L⁻¹). Imediatamente após a síntese, os filmes sintetizados foram lavados com uma pequena quantidade de água Mili-Q, e secos a temperatura ambiente para posteriores análises de caracterização e aplicação. Este método foi escolhido

por ter sido previamente utilizado na obtenção de filmes de nanocompósitos de PPI e nanopartículas de ouro.^{4,11,27}

Figura 5. Esquema ilustrativo da eletropolimerização *in situ* do filme de nanocompósito PPI/IC/DS/NPAg.



Além dos filmes PPI-IC-DS-NPAg, foram também sintetizados filmes PPI-IC, PPI-IC-DS e PPI-IC-NPAg, para estudo dos efeitos da incorporação de DS e NPAg na matriz do filme. Foram ainda sintetizados filmes exclusivamente de NPAg, para comprovação de sua formação através do método proposto.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

5.3.1 Caracterização óptica

Os filmes foram caracterizados opticamente por espectroscopia UV-VIS (Ultravioleta-Visível) utilizando o módulo para sólidos de um espectrofotômetro Cary 100, obtendo-se espectros de absorção na faixa de varredura entre 200 a 800 nm.

5.3.2 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada para os filmes sintetizados pelo método de voltametria cíclica, utilizando como eletrólito uma solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, (faixa de potencial entre $-1,0$ e $1,0 \text{ V}$ por 5 ciclos com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1}).

5.3.3 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural dos filmes foi realizada por espectroscopia no infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR) utilizando um espectrômetro Alpha-Bruker, obtendo-se espectros na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} .

5.3.4 Caracterização morfológica

Os filmes foram caracterizados morfológicamente através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram adquiridas com uma tensão de aceleração de 15 kV através de um microscópio eletrônico de varredura JSM 5800.

5.4 APLICAÇÃO DOS FILMES COMO SENSOR DE ÁCIDO ASCÓRBICO

5.4.1 Determinação do pH

Para a escolha do pH utilizou-se voltametria cíclica (faixa de potencial entre -0,2 e 0,8 V, por 1 ciclo com velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), utilizando-se solução com concentração $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de AA em solução tampão fosfato (PBS) $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com pH 3,0 e pH 7,0.

5.4.2 Determinação do eletrodo de trabalho

A escolha do filme polimérico constituinte do eletrodo de trabalho foi realizada utilizando-se solução tampão PBS ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) com pH 3, e concentração de AA variando de 0,05 a $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, através do método de voltametria cíclica (faixa de potencial entre -0,2 e 0,8 V, por 1 ciclo com velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

5.4.3 Análise de interferentes

A análise de interferentes na determinação do AA foi realizada através da técnica de cronoamperometria, utilizando-se o potencial de 0,28 V, com adição de interferentes em tempo real a célula eletroquímica, mantendo agitação constante. As adições a cada 120 s foram realizadas sobre o eletrólito constituído de solução tampão PBS $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, AA $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e interferentes $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Os interferentes testados foram: glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), cloreto de

potássio (KCl), nitrato de potássio (KNO_3), cloreto de sódio (NaCl) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$).

Realizou-se uma análise complementar dos interferentes utilizando a técnica de voltametria cíclica (faixa de potencial entre -0,2 e 0,8 V, por 1 ciclo com velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Os interferentes testados foram os mesmos da análise de cronoamperometria, sendo tanto o AA quanto os interferentes adicionados na concentração de $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

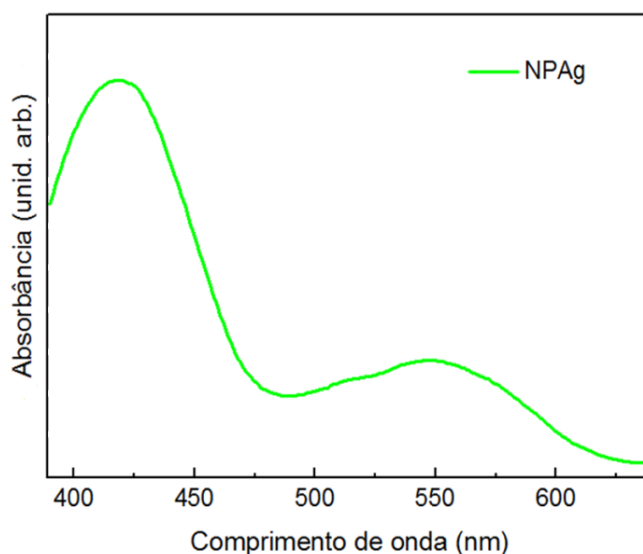
A interferência da glicose foi adicionalmente investigada pela técnica de voltametria de varredura linear (potencial de -0,2 a 0,8 V com velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), sendo a concentração de AA mantida em $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e a de glicose variada de 0 a $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 FORMAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

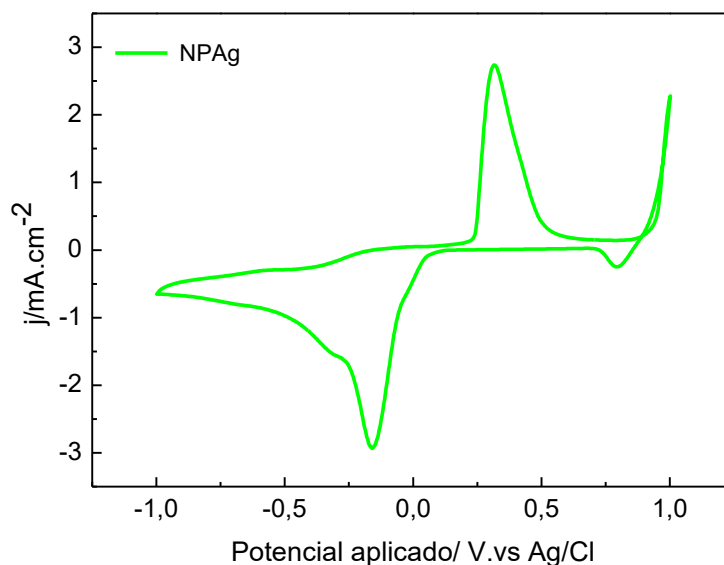
Para fins de comparação e evidência da formação de nanopartículas de prata através do método de VC, foi realizada a síntese conforme descrito na (Seção 5.2). Analisando o espectro de absorção UV-VIS do filme de nanopartículas de prata (Figura 6), verifica-se que ocorre a presença de duas bandas de absorção em ca. 418 nm e 548 nm.^{16,19} Essas bandas de absorção são características da formação de nanopartículas de prata e do seu efeito de LSPR (*localized surface plasmon resonance*),¹⁷ sugerindo que através do método de síntese utilizado ocorre a formação de nanopartículas de prata de diferentes tamanhos.³¹

Figura 6. Espectros de absorção UV-VIS do filme de NPAg sintetizados eletroquimicamente.



Analisando o voltamograma do filme de nanopartículas de prata (Figura 7), verifica-se a presença de potenciais anódicos e catódicos bem definidos em ca. 0,31 V e -0,15 V (versus Ag/AgCl(sat)) respectivamente, atribuídos ao comportamento redox da Ag.³² Este resultado, juntamente à análise óptica (Figura 6) evidenciam que é possível sintetizar nanopartículas de prata através da metodologia eletroquímica empregada.

Figura 7. Voltamograma do filme de NPAg em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de LiClO_4 . Avaliado o 5º ciclo.



6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE POLIPIRROL

6.2.1 Caracterização óptica

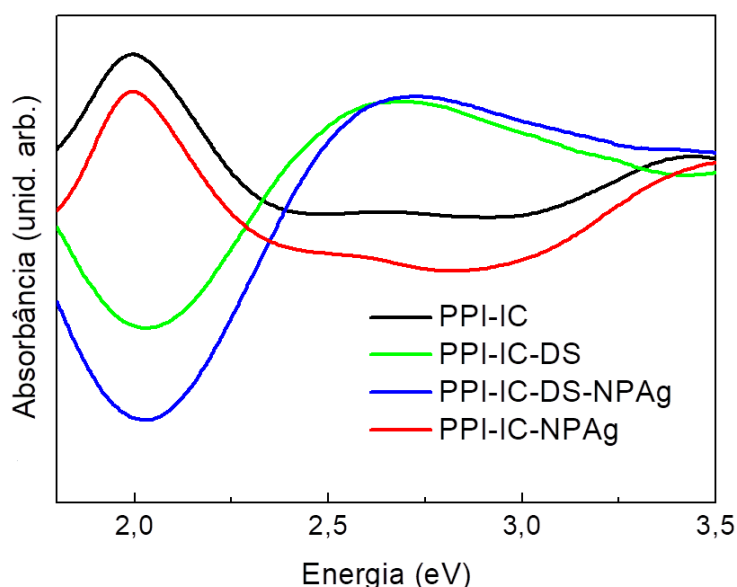
Analisando os espectros de absorção UV-Vis dos filmes sintetizados, (Figura 8) é possível observar alterações sutis nos espectros dos filmes contendo NPAg na matriz do polímero. As bandas em ca. 2,0 eV podem ser atribuídas às transições dos elétrons não ligantes do nitrogênio com o grupo antiligante das duplas ligações presentes nas moléculas de IC,³³ sugerindo sua inserção à matriz do PPI-IC e de seu nanocompósito. No entanto, esta banda deixa de ser evidente nos filmes contendo DS, possivelmente devido à uma competição entre os dopantes, em que a entrada do DS é favorecida devido sua concentração 10x maior. O máximo de absorção observado em torno de 2,0 eV pode ser atribuído a transição $\pi\text{-P}^*$.⁹ Ela apresenta-se um pouco deslocada para maiores valores de energia no espectro do filme de PPI-IC-NPAg, possivelmente devido a um maior grau de dopagem.

A mudança no nível de dopagem dos filmes se torna mais evidente com a inserção de DS na matriz polimérica. Os filmes contendo DS, apresentam um máximo de absorção muito intenso em torno de 2,68 eV (transição $\pi\text{-P}^*$).⁹ Com isso, é possível observar que a presença de DS a matriz do polímero contribui

para um aumento no nível de dopagem. Isto também é evidenciado pelo deslocamento desta banda para maiores energias (Figura 1).

Devido à quantidade relativa de polímero em relação às NPAg, os modos de extinção característicos das nanopartículas de prata ficam sobrepostos pelas bandas de polipirrol no nanocompósito, uma vez que o coeficiente extinção plasmônica ocorre em 418 nm (2,96 eV), conforme a Figura 4.³⁴

Figura 8. Espectros de absorção UV-VIS dos filmes sintetizados eletroquimicamente.



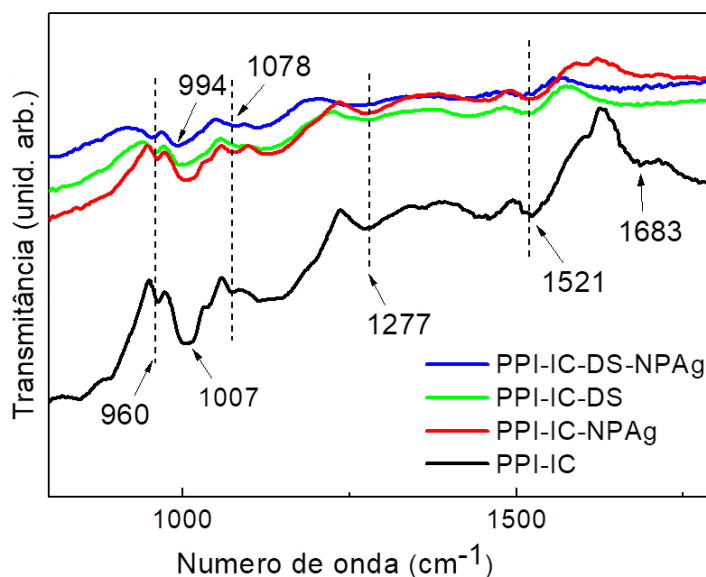
6.2.2 Caracterização estrutural

Com o intuito de se evidenciar a inserção dos dopantes na cadeia polimérica, foram realizadas análises de FTIR-ATR. É possível observar através da Figura 9, a presença de modos vibracionais característicos do polipirrol em 960 cm^{-1} , 1007 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} , 1522 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação C-H fora do plano, deformações angulares N-H e C-N-C do anel, estiramento da ligação C-N do anel aromático e estiramento C=C aromático, respectivamente, (linhas tracejadas, Figura 9).³⁵

As bandas em 994 cm^{-1} , 1077 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , atribuídas a estiramentos C=O, C-O e S-O, são características da presença de índigo carmim e também ânions sulfato, provenientes da inserção de dodecil sulfato na matriz polimérica. Adicionalmente, de acordo com a literatura^{34,36} a ausência do modo vibracional ca. 1381 cm^{-1} , atribuído ao estiramento N-O, proveniente

do ânion NO_3^- (presentes no precursor utilizado para obtenção de NPAg), sugere fortemente que as moléculas de IC e DS são as principais espécies no processo de dopagem.

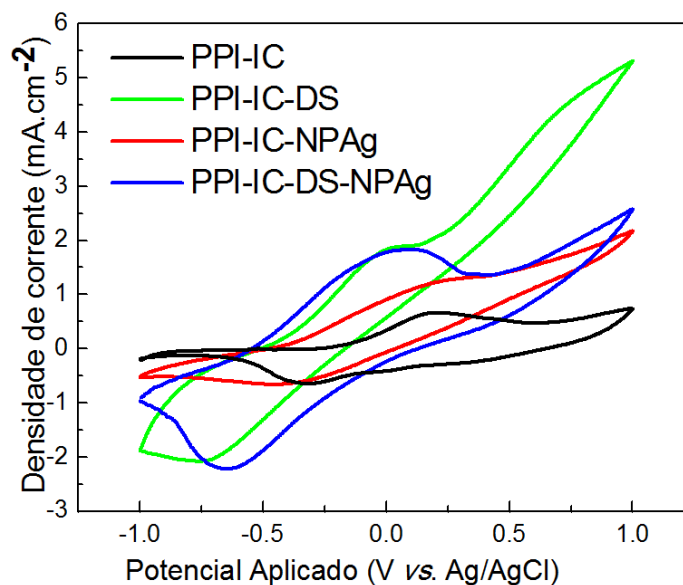
Figura 9. FTIR-ATR dos diferentes filmes sintetizados.



6.2.3 Caracterização eletroquímica

Com o intuito de estudar o efeito da inserção de DS na matriz do nanocompósito PPI-IC-NPAg, foram obtidos os voltamogramas apresentados na Figura 10. O filme PPI-IC-DS-NPAg apresentou a maior densidade de carga, evidenciado por análises de coulometria (maior área entre as curvas), e picos redox bem definidos, sugerindo uma maior eletroatividade deste filme comparado aos demais nanocompósitos.

Figura 10. Voltamograma dos diferentes filmes sintetizados em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de LiClO_4 . Avaliado o 2º ciclo.



Para avaliar o comportamento eletroquímico dos filmes de PPI neste eletrólito, obteve-se os parâmetros eletroquímicos partir dos voltamogramas da Figura 10. Os resultados estão resumidos na Tab. 1.

Tabela 1: Parâmetros eletroquímicos obtidos nos voltamogramas dos filmes.

Parâmetro	PPI-IC	PPI-IC-NPAG	PPI-IC-DS	PPI-IC-DS-NPAG
$I_{pa} \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$	0,67	1,20	1,82	1,82
$E_{pa} \text{ (V)}$	0,21	0,19	-0,009	0,09
$I_{pc} \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$	-0,65	-0,66	-2,08	-2,22
$E_{pc} \text{ (V)}$	-0,31	-0,44	-0,73	-0,64
$\Delta E_p \text{ (V)}$	0,52	0,63	0,72	0,73
$ (E_a + E_c)/2 $	0,05	0,12	0,37	0,27
$ I_{pa} / I_{pc} $	1,03	1,82	0,87	0,82

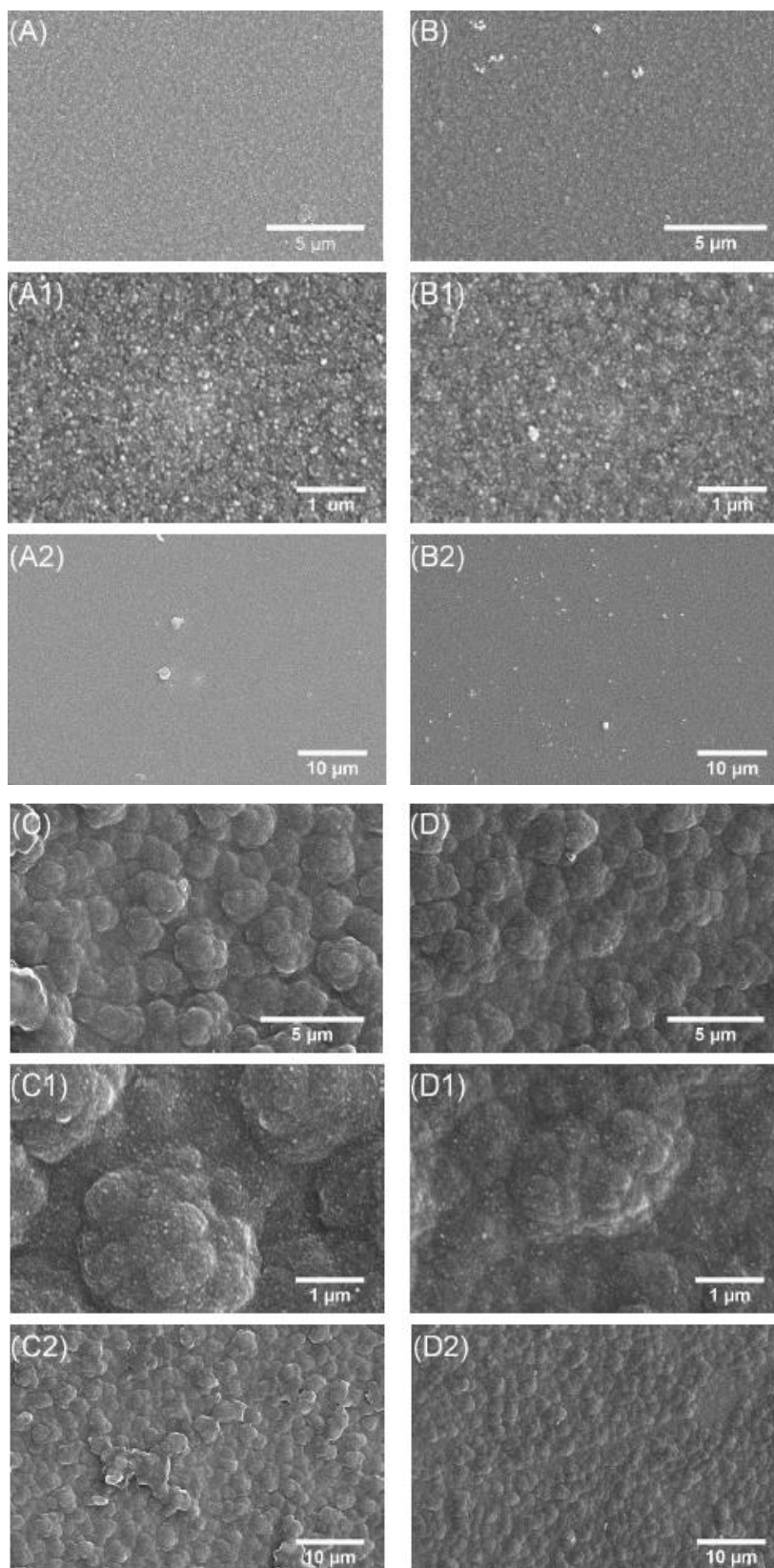
A inserção de DS nas amostras resulta em maiores valores de corrente de pico anódico e catódico (I_{pa} e I_{pc} , respectivamente), assim como diminuição do potencial anódico. Este comportamento é decorrente da maior estabilização das cargas geradas durante o processo de oxidação, viabilizada pela maior quantidade de dopante inserido na matriz polimérica.

Comparando a separação entre os picos (ΔE_p), o potencial formal $[(E_a + E_c)/2]$ e a razão entre os picos anódicos e catódicos ($|I_{pa}| / |I_{pc}|$), podemos concluir que o filme PPI-IC apresentou maior reversibilidade e menor resistência à transferência de carga. Estas propriedades são dependentes da velocidade com que as cargas chegam à superfície do eletrodo, sendo facilitada com filmes mais finos, característico do PPI-IC.³⁴

6.2.4 Caracterização morfológica

A morfologia dos filmes eletropolimerizados foi caracterizada por análises de microscopia eletrônica de varredura. Comparando as Figuras 11 A, A1 e A2 (PPI-IC) com Figuras 11 B, B1 e B2 (PPI-IC-Ag), é possível observar que não ocorreram mudanças significativas devido a presença de NPAg no filme de nanocompósito PPI-IC-NPAg, apresentando uma superfície bem homogênea e ocorrendo apenas a formação de glóbulos muito pequenos. No entanto, pode-se observar a formação de pequenos aglomerados no nanocompósito, podendo ser resultante do crescimento da cadeia do polipirrol em torno das nanopartículas de prata.³⁷ Esse comportamento, no entanto, não é tão evidente como na literatura, possivelmente devido a concentração do precursor utilizado na síntese para obtenção de NPAg.³⁴

Figura 11. MEV dos filmes de PPI-IC (A, A1 e A2); PPI-IC-NPAg (B, B1 e B2); PPI-IC-DS (C, C1 e C2); PPI-IC-DS-NPAg (D, D1 e D2).



A inserção de dodecil sulfato na matriz polimérica Figura 11 (C-D, imagens do PPI-IC-DS e PPI-IC-DS-NPAg, respectivamente), resulta na formação de maiores glóbulos e superfície menos homogêneas comparado ao filme de PPI-IC (Figura 11 A2). Esta diferença pode estar atribuída às estruturas moleculares dos dopantes, que durante a síntese do PPI, podem competir no processo de dopagem do polímero, resultando em diferentes morfologias.

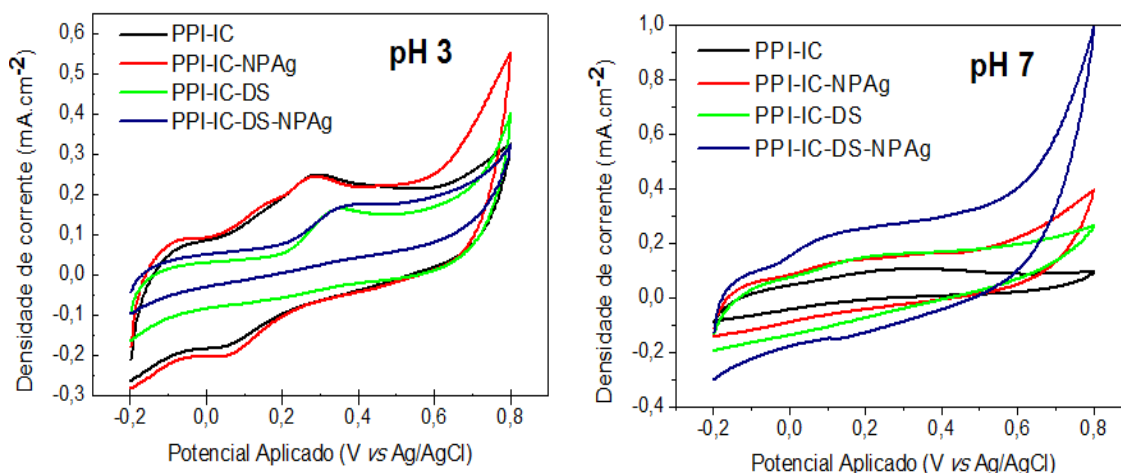
O caráter dianiônico do IC permite que ele atue como ponte entre as cadeias poliméricas, gerando uma maior organização e podendo ocorrer formação de lamelas, diferentemente dos filmes contendo DS. Adicionalmente, a adição do DS está diretamente relacionada com a morfologia do material. Utilizando-se o DS há o favorecimento da formação de glóbulos, de forma semelhante a dopantes inorgânicos,¹¹ que confere ao polímero uma maior área superficial comparado aos filmes que possuem apenas a presença de IC, tornando a superfície mais acessível a moléculas de analitos, sendo promissores para aplicação como sensores.

6.3 APLICAÇÃO DOS FILMES COMO SENSOR PARA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO

6.3.1 Determinação do melhor eletrólito

O AA é uma vitamina sujeita a degradação devido a exposição ao calor, sofrendo também alteração pela presença de oxigênio, pH do meio, temperatura, entre outros.³⁸ Para investigarmos o efeito do pH para a oxidação eletrocatalítica de AA utilizando filmes de polipirrol e seus nanocompósitos como eletrodos, foram realizadas medidas de voltametria cíclica dos filmes sintetizados utilizando dois diferentes eletrólitos: soluções tampão fosfato (PBS, 0,1 mol.L⁻¹) com pH 3,0 e pH 7,0, ambas contendo 1 mmol.L⁻¹ de AA. De acordo com a Figura 12, é possível que a corrente de pico, correspondente à eletro-oxidação de AA, apresentou-se mais definida em solução ácida, tampão fosfato pH 3,0. Com o aumento do pH da solução para 7,0 observa-se uma diminuição da corrente faradaica, tornando-se difícil a determinação de AA. Esse comportamento pode ser decorrente da instabilidade do AA nessas soluções.

Figura 12. Voltamogramas dos filmes sintetizados utilizando soluções com diferentes pH, contendo 1 mM de AA.

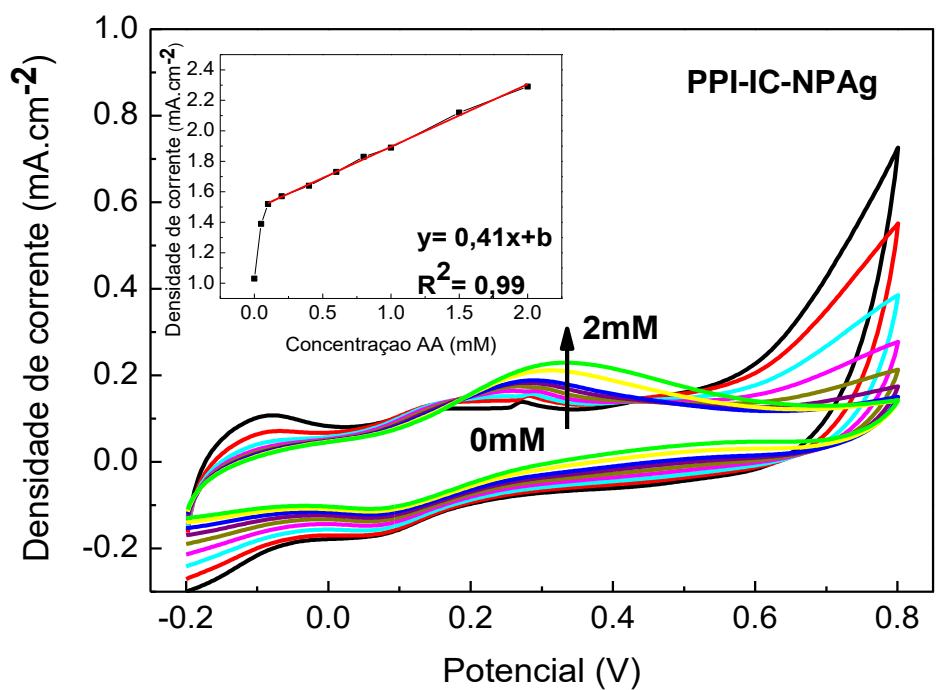
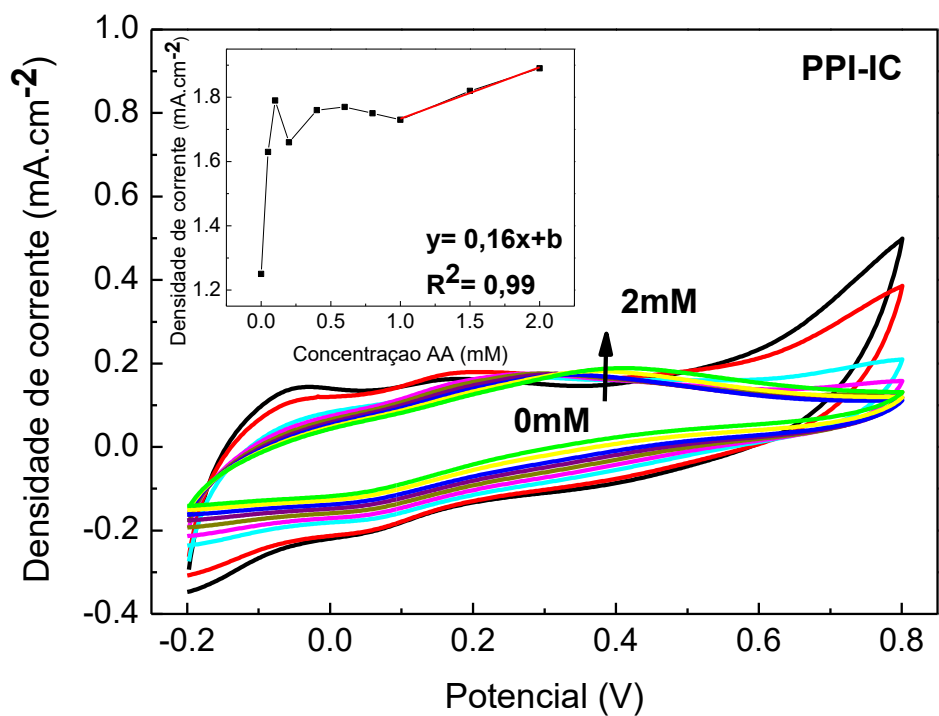


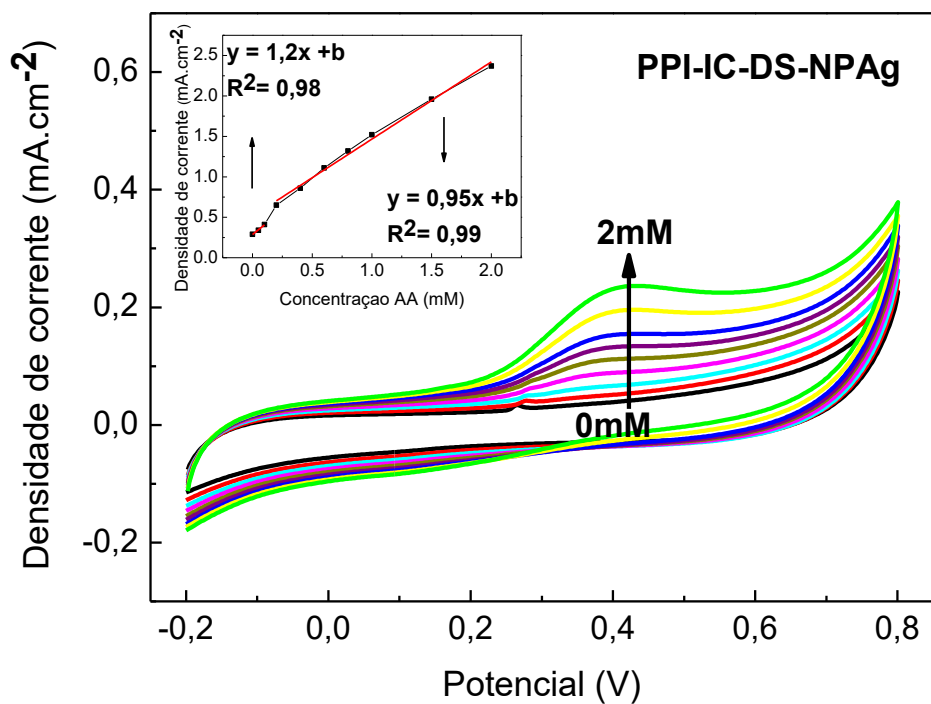
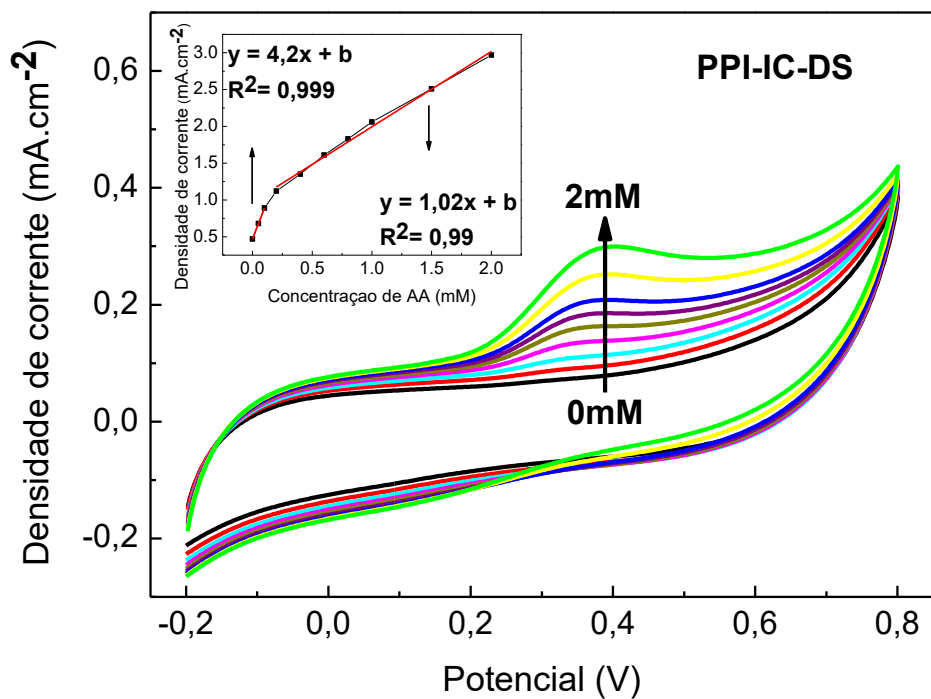
De acordo com a literatura,³⁹ o AA apresenta um pka de 4,17, podendo apresentar-se principalmente na forma neutra em soluções com pH entre 3,0 e 4,0, ocorrendo fracas interações eletrostáticas com o ânion localizados na superfície do eletrodo. Em pH 3, espera-se que dois prótons estejam envolvidos na reação com a participação de um ânion radical intermediário. No entanto, ao aumentar o pH das soluções, $\text{pH} \geq 5$, o AA se encontra predominantemente na forma aniônica, e, portanto, dificulta o processo de eletro-oxidação do AA. Nesse caso, o processo de oxidação só irá envolver a perda de um único próton, devido ao fato do AA estar na forma AH^- . Sendo assim, de acordo com os voltamogramas, a solução tampão fosfato pH 3, foi escolhida para determinação de AA.

6.3.2 Determinação dos melhores filmes

Afim de identificar os filmes com maior sensibilidade na determinação eletroquímica do ácido ascórbico em amostras reais, foram obtidos voltamogramas dos filmes sintetizados (Figura 13) em soluções eletrolíticas contendo diferentes concentrações de AA. A curva de calibração (*inset* na Figura 13) foi construída utilizando os valores de densidade de corrente de pico anódico, atribuído a eletro-oxidação de AA, em função da concentração de soluções padrão deste analito.

Figura 13. Voltamogramas dos filmes PPI-IC, PPI-IC-NPAg, PPI-IC-DS e PPI-IC-DS-NPAg em solução tampão fosfato contendo diferentes concentrações de AA.





De acordo com a Figura 13, a inserção de NPAg à matriz do polímero PPI-IC permitiu que houvesse um aumento de ca. 156% na sensibilidade, além de aumentar a faixa de linearidade. No entanto, a presença de DS na matriz do polímero (PPI-IC) e do nanocompósito (PPI-IC-NPAg), resultou em um aumento ainda maior na sensibilidade, sendo de ca. 538 e 132%, respectivamente, apresentando, portanto, excelente eletroatividade para oxidação de AA em faixas lineares correspondentes. Avaliando faixas lineares abrangendo menores concentrações, tem-se um aumento de sensibilidade ainda mais expressivo. Adicionalmente, verifica-se que a inserção de DS na matriz do polímero não só aumentou a sensibilidade linear para uma maior faixa de concentração de AA, mas também proporcionou um aumento na corrente de pico anódico com o aumento da concentração de AA, apresentando um máximo em torno de 0,28 V. Essas observações estão de acordo com as Figura 8, Figura 10 e Figura 11, em que a inserção de DS na matriz do polímero não só aumenta o grau de dopagem, mas também proporciona maior área superficial comparado aos filmes que possuem apenas a presença de IC, possibilitando um aumento na eletroatividade dos filmes, contribuindo para uma melhora na dinâmica de transferência de elétrons entre eletrodo e analito, permitindo que maiores correntes sejam alcançadas durante os processos redox. Sendo assim, permitindo que o AA seja detectado mais facilmente, mesmo em concentrações menores que 1 mmol.L⁻¹.

Por apresentarem melhores resultados de sensibilidade e faixa linear, apenas os filmes PPI-IC-DS e PPI-IC-DS-NPAg serão estudados como sensores eletroquímicos para AA. Os limites de detecção destes filmes foram calculados através da fórmula:

$$LD = \frac{3 \times SD}{\lambda}$$

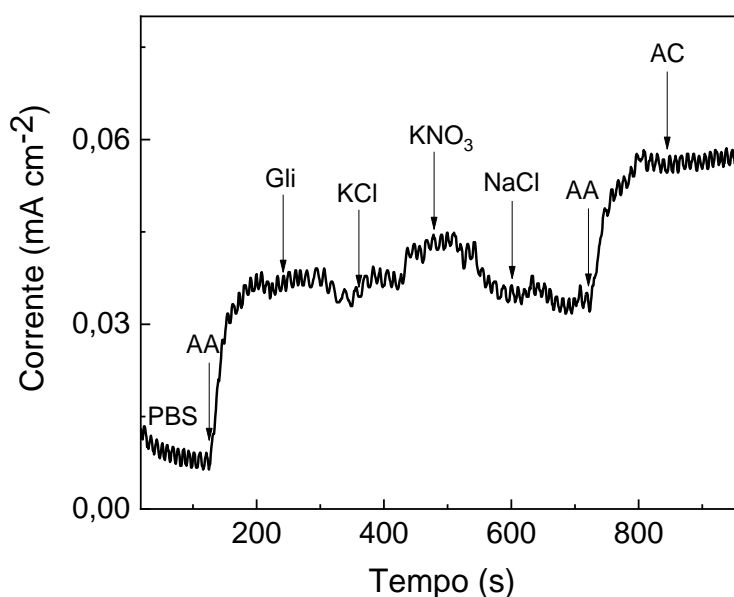
Sendo SD o desvio padrão do branco e λ o coeficiente angular (sensibilidade) da curva de calibração. O LD encontrado foi de 8,82 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ para o filme PPI-IC-DS e de 14,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ para o filme PPI-IC-DS-NPAg, para uma faixa linear estudada que vai de 0,2 a 2 mmol.L⁻¹. Os valores encontrados para a faixa linear e LD são próximos a de outros trabalhos descritos na literatura, como utilizando eletrodos de fios de tântalo modificados com grafeno e nanoestruturas de MgO.⁴⁰

6.3.3 Análise de interferentes

Para avaliar a sensibilidade do filme frente a outras moléculas que podem estar presentes em amostras reais junto com o AA, realizou-se a análise de interferentes, utilizando-se apenas o filme PPI-IC-DS-NPAg. A técnica utilizada foi a cronoamperometria, com o potencial de 0,28 V (determinado como o melhor potencial a ser utilizado) e os interferentes foram adicionados à célula a cada 120 s, mantendo agitação constante. Partiu-se de 10 mL da solução tampão PBS 0,1 mol.L⁻¹ com pH 3, e após 120 s foi adicionado AA de modo a obter-se uma concentração do mesmo de 1 mmol.L⁻¹ na célula; sendo em seguida adicionados os interferentes (glicose, KCl, KNO₃, NaCl e ácido cítrico), de modo a obter-se uma concentração de 0,1 mmol.L⁻¹ dos mesmos na célula. Antes da adição de ácido cítrico, foi adicionado novamente AA na concentração de 1 mmol.L⁻¹ para avaliar a resposta do sensor. Os interferentes escolhidos foram baseados naqueles mais utilizados na literatura.^{41,42}

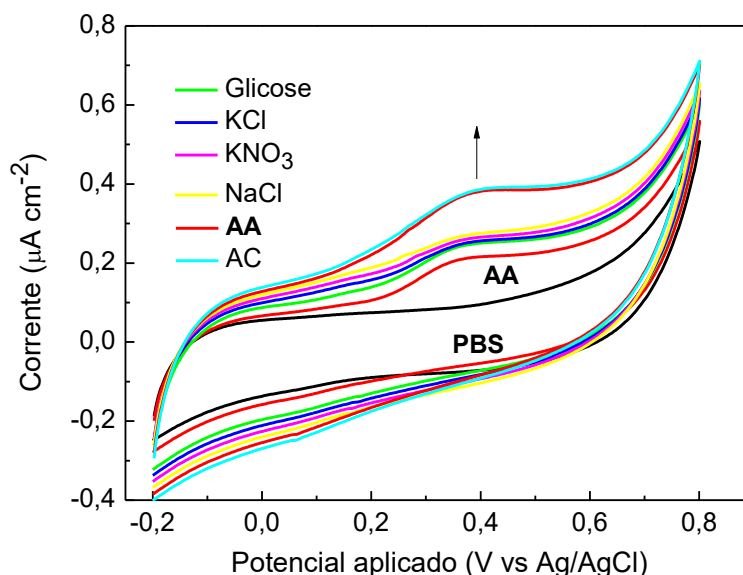
O cronoamperograma obtido encontra-se explícito na Figura 14, e nele podemos observar a boa resposta do sensor quando ocorrem as duas adições de AA, e a quase não alteração da corrente quando há a adição dos interferentes, mostrando a seletividade do sensor para a determinação de AA.

Figura 14. Cronoamperograma da análise de interferentes na determinação do ácido ascórbico.



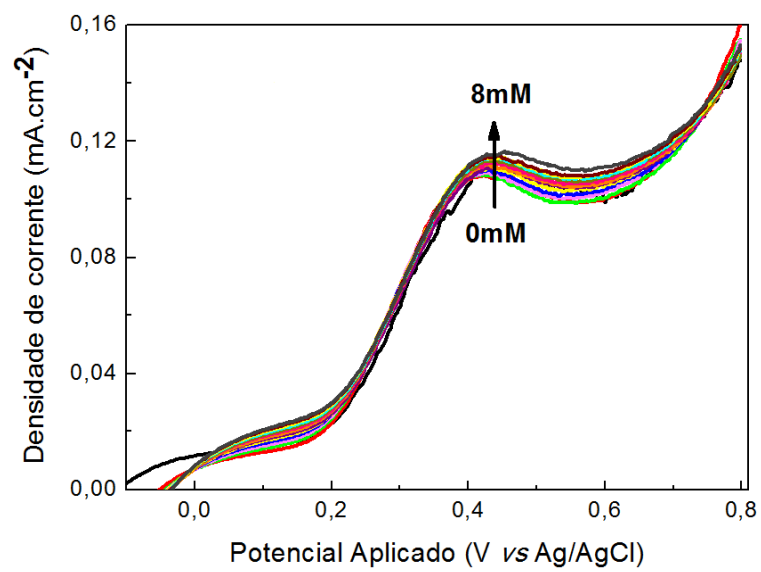
Por terem sido utilizadas concentrações dos interferentes 10 x menores do que a concentração do AA na análise de cronoamperometria, foi realizada uma análise adicional dos interferentes por voltametria cíclica. O ácido ascórbico e os interferentes foram adicionados na mesma ordem que anteriormente, porém agora todos na concentração de 1 mmol.L^{-1} . O voltamograma obtido pode ser visualizado na Figura 15 abaixo, e com ele podemos ver mudanças pouco significativas na densidade de corrente do pico anódico quando há a adição dos interferentes, e mudanças bastante significativas na densidade de corrente do pico anódico quando há a adição do AA.

Figura 15. Voltamograma da análise de interferentes na determinação do ácido ascórbico.



Por ter apresentado maior mudança na corrente do pico anódico quando adicionada, e por tratar-se de uma molécula largamente presente em sistemas onde também há a presença de AA, uma análise de interferência da glicose foi feita por voltametria de varredura linear, onde a concentração de AA foi mantida em 1 mmol.L^{-1} e a de glicose variada de 0 a 8 mmol.L^{-1} (Figura 16). Como podemos observar, a mudança na corrente do pico foi mínima, demonstrando que a presença de glicose não interfere significativamente na determinação de AA pelo sensor.

Figura 16. Voltamograma da análise de interferência da glicose na determinação de AA.



7. ANÁLISE DE CUSTOS

Afim de estipular o custo da fabricação do sensor desenvolvido, realizou-se um levantamento do preço dos reagentes utilizados em sua síntese. Para tanto, foi estimado que cada 25 ml de solução de síntese rendem até 10 sensores. O custo, assim como a quantidade empregada de cada reagente encontram-se na Tab. 2 abaixo.

Tabela 2: Custo dos reagentes utilizados na síntese do sensor.

Reagente	Custo por g ou mL (R\$)	Quantidade usada para sintetizar 1 sensor	Custo para sintetizar 1 sensor (R\$)
PPI	9,56	0,017 mL	0,16
IC	3,56	0,0058 g	0,021
DS	0,16	0,0360 g	0,006
AgNO ₃	3,72	0,00085 g	0,003

Assim, chegamos num custo total de reagentes de R\$ 0,19 para cada sensor sintetizado. Este custo é tão baixo pois as quantidades de cada reagente empregado na solução de síntese são muito pequenas, e mesmo um volume relativamente baixo de solução de síntese, como 25 mL, pode render até 10 sensores. Entretanto, ainda é necessário considerar o valor do suporte do filme de nanocompósito que atua como sensor, que é o FTO vidro. Uma placa de FTO de 900 cm² custa R\$ 465,00, e rende material para a fabricação de 450 sensores; logo, o custo do FTO é de R\$ 1,03 por sensor. Somando-se o custo dos reagentes com o custo do FTO, obtemos um valor de R\$ 1,22 para cada sensor. O que viabiliza sua implementação em um produto final para comercialização.

Claramente existem ainda uma série de custos com materiais que serão necessários para obtenção do sensor, como a célula de vidro necessária para a síntese e sua tampa, os eletrodos (contraeletrodo e eletrodo de referência), cliques de eletrodos (também conhecidos como “jacarés”), e é claro, o mais importante que é o próprio aparelho utilizado para a eletrossíntese (potenciostato galvanostato). Além da infraestrutura necessária de um

laboratório que possua equipamentos como balança analítica, vidrarias volumétricas, micropipetas, etc. Porém, todos estes custos são custos fixos, pois uma vez adquiridos estes equipamentos e materiais poderão ser sempre utilizados; e são custos bastante inferiores quando comparados com os de equipamentos, materiais, e reagentes necessários para outras técnicas de detecção de ácido ascórbico, como por exemplo a espectrofotometria e a cromatografia líquida.

Embora difícil de ser mensurado já que pode ser muito variável, deve-se ainda, considerar o custo da mão de obra. No entanto, é um custo existente no desenvolvimento de qualquer sensor independente da técnica empregada, variando apenas na questão de o quão especializada esta mão de obra precisa ser.

8. IMPACTO AMBIENTAL

A fim de analisar o impacto ambiental do sensor proposto neste trabalho, realizou-se uma análise das informações ecológicas de cada um dos reagentes utilizados na síntese do mesmo, através de suas fichas de informações de segurança de produtos químicos (FISPQs).

- Pirrol: Biodegradável e não bioacumulativo, baixa toxicidade em organismos aquáticos.⁴³
- Indigo carmim: Não classificado como perigoso para o ambiente aquático e não se acumula significativamente nos organismos.⁴⁴
- Dodecil sulfato de sódio: Facilmente biodegradável e não bioacumulativo, porém apresenta toxicidade para organismos aquáticos.⁴⁵
- Nitrato de prata: Altamente bioacumulável e muito tóxico para organismos aquáticos.⁴⁶

Com isto, vemos que a maioria dos reagentes utilizados não apresenta impacto ambiental significativo, com exceção do nitrato de prata, que é usado em concentração muito baixa na síntese do sensor ($0,002 \text{ mol.L}^{-1}$). Ainda assim deve ser tomado todo o cuidado possível no descarte da solução de síntese remanescente que não será mais usada, descartando-a no resíduo químico aquoso para que receba o devido tratamento e destinação. Quanto ao sensor, sua estrutura não possui espécies com impacto ambiental significativo.

9. CONCLUSÃO

O método proposto mostrou-se promissor para obtenção de filmes de polipirrol dopado com índigo carmim, dodecil sulfato de sódio, e nitrato de prata. A inserção do DS contribuiu para o aumento do grau de dopagem e rugosidade do filme. Juntamente com as NPAg melhorou as propriedades eletrocatalíticas para a determinação de ácido ascórbico. O método para a obtenção dos filmes mostrou-se simples, rápido e economicamente viável.

A aplicação dos filmes como sensor eletroquímico de ácido ascórbico apresentou resultados satisfatórios, apresentando sensibilidade (sendo possível determinar AA), e seletividade (não havendo a interferência de nenhuma das moléculas testadas).

Assim, o sensor sintetizado mostra-se promissor para determinação de ácido ascórbico em amostras reais, trazendo uma série de vantagens como a não necessidade de pré-tratamento da amostra, a possibilidade de determinações *in situ*, a rapidez, e o baixo custo.

10. REFERÊNCIAS

- 1 LIU, J.; YUAN, L.; DONG, X. Study on detection methods for ascorbic acid in medicine and food. **International Journal of Chemical Studies**, v. 3(4), p. 01-05, 2015.
- 2 FERREIRA, J. **Sensor de PH baseado em filmes de polímero conjugado e sensor biológico baseado em filmes de ouro nanoestruturado**. 2009. 196f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá.
- 3 LOGUERCIO, L. **Síntese e caracterização de nanocompósitos formados de polipirrol dopado com índigo carmim e nanopartículas de ouro**. 2014. 100f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.
- 4 LOGUERCIO, L. F.; ALVES, C. C.; THESING, A.; FERREIRA, J. Enhanced electrochromic properties of a polypyrrole–indigo carmine–gold nanoparticles nanocomposite. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.17, p.1234-1240, 2015.
- 5 PATOIS, T.; LAKARD, B.; Martin, N.; Fievet, P. Effect of various parameters on the conductivity of free standing electro synthesized polypyrrole films. **Synthetic Metals**, v.160, p.2180-2185, 2010.
- 6 RAHMAN, N. A.; KUDIN, T. I. T.; ALI, M. M. A.; YAHYA, A. Z. M. Synthesis and characteristics of conducting polymer based polypyrrole in different solvents. **Journal of Materials Science and Engineering**, v.2, p.190-195, 2012.
- 7 DA SILVA, A. L. C. M. **Desenvolvimento de um substrato plasmônico para aplicação em biossensores**. Dissertação (Mestrado), UFPel, Pelotas, 2013.
- 8 SHIRAKAWA, H.; LOUIS, J. E.; GAU, C. S.; MACDIARMID, G. A. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v.39, p.1098-1101, 1977.
- 9 BRÉDAS, L. J.; SCOTT, C.J.; YAKUSHI, K.; STREET, B. G. Polarons and bipolarons in polypyrrole: evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. **Physical Review B**, v.30, p.1023-1025, 1984.
- 10 MEDEIROS, S. E.; OLIVEIRA, E. J.; CONSOLIN, F. N.; PATERNO, G. L.; MATTOSO, C. H. L. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v.7,2, p.62-77, 2012.
- 11 GIROTTO, E. **Propriedades eletrocromáticas e fotoeletroquímicas do polipirrol dopado com dodecil sulfato e índigo carmim**. 2000. 133f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

12 ARANTE, C.; ROCCO, M. L. M. Dessorção iônica e degradação de filmes de polipirrol dopado com dodecil sulfato induzida por elétrons de alta energia. **Química Nova**, v.31, p.61-65, 2008.

13 HAKANSSON, E.; LIN, T.; WANG, H.; KAYNAK, A. The effects dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole. **Synthetic Metals**, v.156, p.1192-11994, 2006.

14 ALI, Y.; KUMAR, V.; SONKAWADE, G. R.; SHIRSAT, D. M.; DHALIWAL, S. A. Two-step electrochemical synthesis of Au nanoparticles decorated polyaniline nanofiber. **Vacuum**, v.93, p.79-83, 2013.

15 GERMAN, N.; RAMANAVICIUS, A.; VORONOVIC, J.; RAMANAVICIENE, A. Glucose biosensor based on glucose oxidase and gold nanoparticles of different sizes covered by polypyrrole layer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V.413, p. 224-30, 2012.

16 UPADHYAY, J.; KUMAR, A.; GOGOI, G.; BURAGOHAIN, A. K. Antibacterial and hemolysis activity of polypyrrole nanotubes decorated with silver nanoparticles by an in-situ reduction process. **Materials Science & Engineering C**. 2015 *in proof*.

17 FERREIRA, V. **Polímeros condutores e monocamadas automontadas na concepção de novas arquiteturas contendo nanopartículas metálicas: preparação, caracterização e desempenho para eletrocatalise e biossensores**. 2011. 221f. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa

18 DA SILVA, A. L. C. M.; GUTIERRES, M. G.; THESING, A.; LATTUADA, R.; FERREIRA, J. SPR Biosensors Based on Gold and Silver Nanoparticle Multilayer Films. **Journal of Brazilian Chemical Society**. V. 25, 928-934, 2014.

19 UPADHYAY, J.; KUMAR. Investigation of structural, thermal and dielectric properties of polypyrrole nanotubes tailoring with silver nanoparticles. **Composites Science and Technology**. V. 97, 55–62, 2014.

20 JAYAPRAKASH, A.; JUDITH, J. V.; KENNEDY, J.; PRIADHARSINI, K.; PALANI, P. Antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized from serine. **Materials Science and Engineering**. V.49, p. 316–322, 2015.

21 KHADIGE, G. Fabrication of silver nanoparticles–polypyrrole composite modified electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine. **Synthetic Metals**. v. 195, p. 234–240, 2014.

22 ROVER, L.; DE OLIVEIRA, G.; KUBOTA, L. Transdutores potenciométricos a base de polímeros condutores: aplicações analíticas. **Química Nova**, v. 20, 1997.

23 WANG, J.; WANG, J.; WANG, Z.; WANG, S. Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid at polypyrrole nanowire modified electrode. **Synthetic Metals**, v. 156, p. 610-613, 2006.

24 MEDEIROS E. S.; OLIVEIRA J. E.; CONSOLIN-FILHO N.; PATERNO L. G.; MATTOSO L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 2: Aplicações em Sensores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.3, p. 144–158, 2012.

25 J. SAMSEYA; R. SRINIVASAN; CHANG, Yu-Tsern; TSAO, Cheng-Wen; V. S. VASANTHA Fabrication and characterization of high performance polypyrrole modified microarray sensor for ascorbic acid determination. **Analytica Chimica Acta** v. 793, p. 11– 18, 2013.

26 LYONS, G. E. M.; BREEN, W. Ascorbic acid oxidation at polypyrrole-coated electrodes. **Journal society Faraday**. v.87, p. 115-123, 1991.

27 GIROTTO, E. M.; GAZOTTI, W. A.; TORMENA, C. F.; DE PAOLI, M.-A. Photoelectronic and transport properties of polypyrrole doped with a dianionic dye. **Electrochimica Acta**, v.47, p. 1351-1357, 2002.

28 TONELLI, D.; BALLARIN, B.; GUADAGNINI, L.; MIGNANI, A.; SCAVETTA, E. A novel potentiometric sensor for L-ascorbic acid based on molecularly imprinted polypyrrole. **Electrochimica Acta**, Volume 56, p. 7149-7154, 2011.

29 CARVALHO, D. M. **Oxidação da vitamina C em água clorada: Uma abordagem educacional**. Trabalho de conclusão de curso, Licenciatura em química. Universidade estadual de Goiás, 2013.

30 GUAN, H.; HAN B.; GONG, D.; SONG, Y.; LIU, B.; ZHANG, N. Colorimetric sensing for ascorbic acid based on peroxidase-like of GoldMag nanocomposites. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 222, p. 1-9, 2019.

31 SANTOS, J. F. L.; SANTOS, M. J. L.; THESING, A.; TAVARES, F.; GRIEP, J.; RODRIGUES, M. R. F. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Química Nova**. 39, p. 1098-1111, 2016.

32 KALAMBATE, P. K.; RIYAZ A. D.; SHASHI, P. K.; ASHWINI, K. S. High performance supercapacitor based on graphene-silver nanoparticles-polypyrrole nanocomposite coated on glassy carbon electrode. **Journal of Power Sources** v. 276, p. 262- 270, 2015.

33 PRAMODINI, S.; POORNESH, P. Third-order nonlinear optical response of indigo carmine under 633 nm excitation for nonlinear optical applications. **Optical Laser Technology**. 2014, v. 63, p. 114.

34 LOGUERCIO, L.; DEMINGOS, P.; MANICA, L.; GRIEP, J.; LEITE, M.; FERREIRA, J. Simple One-Step Method to Synthesize Polypyrrole-Indigo Carmine-Silver Nanocomposite. **Journal of Chemistry**, v. 2016, 2016.

35 VERA, R.; SCHREBLER, R.; GREZ, P.; ROMERO, H. The corrosion-inhibiting effect of polypyrrole films doped with p-toluene-sulfonate, benzene-sulfonate or dodecyl-sulfate anions, as coating on stainless steel in NaCl aqueous solutions. **Progress in Organic Coatings** 77, p. 853–858, 2014.

36 XING S., ZHAO, G., “One-step synthesis of polypyrrole/Ag nanofiber composites in dilute mixed CTAB/SDS aqueous solution,” **Materials Letters**, v. 61, no. 10, pp. 2040–2044, 2007.

37 LOGUERCIO; A.; FERREIRA, J. Enhanced electrochromic properties of a polypyrrole–indigo carmine–gold nanoparticles nanocomposite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, p. 1234-1240, 2015.

38 CUNHA, K.; DA SILVA, P.; COSTA, A. L.; TEODORO, A.; KOBLITZ, M. G. Estabilidade de ácido ascórbico em sucos de frutas frescos sob diferentes formas de armazenamento. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 17, p. 139-145, 2014.

39 SHAHROKHIAN, S.; ZARE-MEHRJARDI, H. Electrochemical Synthesis of Polypyrrole in the Presence of Congo Red; Application to Selective Voltammetric Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid. **Electroanalysis**, v. 21, p. 157–164, 2009.

40 ZHAO L. W., LI H. J., GAO S. M., LI M. J., XU S., LI C., GUO, W., QU, C., YANG, B. MgO nanobelt modified graphene-tantalum wire electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, **Electrochimica Acta**. 2015, v. 168, p. 191-198.

41 PARDAKHTY, A.; AHMADZADEH, S.; AVAZPOUR, S.; GUPTA, V.K. Highly sensitive and efficient voltammetric determination of ascorbic acid in food and pharmaceutical samples from aqueous solutions based on nanostructure carbon paste electrode as a sensor. **Journal of Molecular Liquids**. v. 216, p. 387-391, 2016.

42 BIJAD, M.; KARIMI-MALEH, H.; KHALILZADEH, M. A. Application of ZnO/CNTs Nanocomposite Ionic Liquid Paste Electrode as a Sensitive Voltammetric Sensor for Determination of Ascorbic Acid in Food Samples. **Food Analytical Methods**. v. 6, p. 1639-1647, 2013.

43 MERCK MILLIPORE; **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos** – FISPQ. Disponível em: <www.merckmillipore.com > EUR > ShowDocument-File>. Acesso em: 02 de outubro de 2019.

44 CARL ROTH; **Ficha de Dados de Segurança**. Disponível em: <<https://www.carlroth.com> › sdb › SDB_5156_PT_PT>. Acesso em: 02 de outubro de 2019.

45 CARL ROTH; **Ficha de Dados de Segurança**. Disponível em: <<https://www.carlroth.com> › sdb › SDB_4360_PT_PT>. Acesso em: 02 de outubro de 2019.

46 LABSYNTH; **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos**. Disponível em: <downloads.labsynth.com.br › FISPQ- Nitrato de Prata>. Acesso em: 02 de outubro de 2019.