

Desenvolvimento de sensor ótico de ambientes ácidos a partir de compósitos do tipo Pani/HDLs

Development of an optical sensor for acidic environments from Pani/LDHs composites

Francine Andrea Raffa¹, Aline Boarolli Schons¹, Arthur Leonhardt Santa Maria¹, Rafael Marangoni¹, Eryza Guimarães de Castro¹ 

¹Universidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química. 85040-167, Guarapuava, PR, Brasil.

e-mail: ecastro@unicentro.br, francineraffaa@gmail.com, arthurleonhardt@gmail.com, rafael.unicentro@gmail.com, aleschons239@hotmail.com

RESUMO

Materiais híbridos formados entre polianilina e hidróxidos duplos lamelares de Zn e Al (Pani/ZnAl_{HDL}) foram obtidos adicionando a Polianilina (Pani) previamente preparada ao meio reacional da síntese dos HDLs e também HDLs modificado com os surfactantes aniônicos dodecilsulfato de sódio e dodecilbenzenosulfato de sódio. Os compósitos apresentaram cor azul que é característica da fase base esmeraldina da Pani. Os difratogramas de raios X destes compostos apresentaram deslocamento dos picos (003) e (006) do ZnAl_{HDL} para menores valores de 2θ, indicando a presença das duas fases nos compósitos. Além disso, foi constatado também que os surfactantes aniônicos também exercem influência nas características estruturais dos compósitos. Os espectros de FTIR corroboram os resultados do DRX. Os compósitos obtidos com os surfactantes foram submetidos à testes de sensor colorimétrico para HCl. Após 5 minutos apenas de exposição aos vapores do HCl, os materiais apresentaram mudança na sua coloração de azul para verde, indicando a formação da fase da Pani, sal esmeraldina. Esse indício foi confirmado por espectroscopia na região do UV-Vis, uma vez que os espectros após interação com ácido, apresentaram novas bandas, nas regiões de 400 nm e 820 nm, que são características do sal esmeraldina, forma estrutural da Pani de coloração verde. Esses resultados mostram a viabilidade da utilização destes materiais no sensoriamento de ambientes ácidos, apresentando resposta rápida e eficaz.

Palavras-chave: Polianilina; hidróxidos duplos lamelares; materiais compósitos; sensor colorimétrico; ácido Clorídrico.

ABSTRACT

Hybrid materials formed between polyaniline and layered double hydroxides of Zn and Al (Pani/ZnAlHDL) were obtained by adding previously prepared polyaniline (Pani) to the reaction medium during the synthesis of the HDLs, including HDLs modified with the anionic surfactants sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzenesulfonate. The composites exhibited a blue color characteristic of the emeraldine base phase of Pani. X-ray diffraction (XRD) patterns of these compounds showed a shift of the peaks (003) and (006) of ZnAlHDL to lower 2θ values, indicating the presence of both phases in the composites. Additionally, it was observed that the anionic surfactants also influence the structural characteristics of the composites. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra support the XRD results. Composites obtained with surfactants were subjected to colorimetric sensor tests for HCl. After only 5 minutes of exposure to HCl vapors, the materials changed their color from blue to green, indicating the formation of the Pani emeraldine salt phase. This indication was confirmed by UV-Vis spectroscopy, as spectra after acid interaction showed new bands in the 400 nm and 820 nm regions, characteristic of the emeraldine salt, the green-colored structural form of Pani. These results demonstrate the feasibility of using these materials in acid sensing, providing a rapid and effective response.

Keywords: Polyaniline; layered double hydroxides; composite materials; colorimetric sensor; hydrochloric acid.

1. INTRODUÇÃO

Sensores óticos baseados em Polianilina (Pani) têm sido muito estudados devido às propriedades óticas apresentadas por este polímero, que são induzidas pelo pH do meio [1–5]. A polianilina apresenta-se em três diferentes estados de oxidação, dentre os quais a esmeraldina, de coloração azul, pode ser reversivelmente protonada, levando à formação do sal esmeraldina, que apresenta a cor verde. Essa reação de protonação/desprotonação reversível pode ser acompanhada tanto pela mudança de cor quanto pela mudança no espectro de absorção na região do visível [1, 2] propriedade esta que pode ser explorada para sensoriamento do pH do meio, para monitoramento dos gases tóxicos como por exemplo o ácido clorídrico. O ácido clorídrico (HCl) é um ácido forte, altamente tóxico e corrosivo que está presente em certos setores da indústria, como farmacêutica, higiene e limpeza, alimentos e siderúrgica. Além disso, o HCl na forma de gás pode ser produzido a partir da queima de polímeros halogenados como o policloreto de vinila [1–4]. A inalação deste gás é prejudicial à saúde, pois provoca desde a irritação das vias aéreas e dependendo do grau de exposição pode levar à destruição dos alvéolos pulmonares, causando a morte [6, 7–9]. Diante disso, fica evidente a importância de dispositivos que sejam eficientes e rápidos na detecção desse gás [2, 3], e um sensor colorimétrico, que são aqueles que mudam de cor em função da concentração de um analito, seria o ideal [10–12]. Adicionalmente, estes sensores podem ser obtidos a partir de polímeros condutores, como a polianilina, que se apresentam como alternativas que pode dispensar a utilização de corantes orgânicos [11–12]. Na literatura, a maioria dos trabalhos encontrados sobre sensores baseados em Pani são destinados ao sensoriamento de gás amônia [3, 4, 10–12]. Alternativamente, neste estudo é apresentado a aplicação de um sensor baseado em Pani para ambientes ácidos.

A Pani é um exemplo proeminente de polímero condutor, que possui propriedades eletrônicas e óticas interessantes. Sua estrutura química conjugada permite a transferência eficiente de carga elétrica através da cadeia polimérica, resultando em condutividade elétrica. Dos três estados de oxidação da Pani, a esmeraldina, de coloração azul e isolante, quando protonada em meio ácido é eletricamente condutora e passa a apresentar coloração verde (sal esmeraldina), ou seja, a Pani apresenta características distintas em função do pH do meio em que se encontra. Essa propriedade, especificamente, tem atribuído à Pani alto potencial de aplicação em sensores colorimétricos [10–14].

Apesar das vantagens acima citadas, a Pani apresenta uma desvantagem com relação à sua baixa processabilidade, uma vez que é insolúvel em meio aquoso e na maioria dos solventes orgânicos, sendo *n*-metil pirrolidona um dos poucos solventes no qual a Pani é solúvel [12, 15]. Por esse motivo, a Pani tem sido sintetizada utilizando material estabilizante, que lhe confira maior estabilidade e processabilidade [16]. Nesse sentido, materiais híbridos formados entre a Pani e uma fase inorgânica tem se caracterizado como uma alternativa atrativa para estabilização da Pani. Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) constituem uma classe promissora de materiais, utilizados na obtenção de compósitos com a Pani [15–21].

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como argilas aniônicas, são materiais inorgânicos que possuem estrutura lamelar. As lamelas de um HDL são formadas por íons metálicos di e trivalentes coordenados a íons hidroxilas, assim, as lamelas resultantes para compensar um resíduo de carga positivo gerado, possuem ânions hidratados intercalados entre essas camadas. Os HDLs têm a capacidade de intercalar diferentes ânions em seu espaço interlamelar, permitindo a modificação das propriedades do material. Além disso, eles possuem uma superfície de alta área e propriedades de adsorção, tornando-os adequados para aplicações em catálise, liberação controlada de fármacos/fertilizantes, sensores, entre outras [22–24].

A possibilidade de combinar as características lamelares dos HDLs, que são conhecidos com matrizes hospedeiras eficientes, com as propriedades eletrocromicas e condutoras da Pani, configura como alternativa promissora para o desenvolvimento de sensores colorimétricos, os quais podem apresentar melhor desempenho de detecção, apresentando maior sensibilidade em menor tempo de resposta [15, 20].

No presente estudo, é apresentado uma proposta de síntese do material híbrido orgânico/inorgânico Pani/HDL(ZnAl) e o estudo da sua utilização como sensor colorimétrico de ácido clorídrico. Até onde sabemos, este é o primeiro estudo a relatar a utilização de materiais na construção de tais sensores.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese da polianilina

Inicialmente foi realizada a síntese da Polianilina pura. Em uma solução ácida de HCl 1 mol L⁻¹ (200 mL), foram adicionados 0,044 mol de anilina previamente destilada. Em seguida, esta mistura permaneceu sob agitação por um período de 30 minutos. Em seguida, foi adicionado gota a gota, uma solução de persulfato de amônio P.A em que 1,27g do sal foram dissolvidos em 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹. Este sistema foi mantido sob agitação, a temperatura ambiente, por 24 horas. Após esse período, a dispersão verde resultante foi centrifugada por 10 minutos a 3000 rpm, e o sólido de coloração formado foi lavado várias vezes com uma solução de ácido

clorídrico 0,1 mol L⁻¹, até que o sobrenadante não apresenta mais sua coloração rosácea, que indica a presença de subprodutos da polimerização incompleta da Pani. Após a lavagem o material foi seco em estufa a 50 °C.

2.2. Síntese do HDL

Após a síntese da polianilina, foram feitas as sínteses dos HDL. Para isso, foram utilizados 100 mL de uma solução preparada a partir de Zn(NO₃)₂, Al₂(SO₄)₃ e NaOH na proporção de 1:1:1. A essa solução foi adicionado gota a gota uma solução de 1,5 mol L⁻¹ de NaOH mantendo o pH constante em torno de pH 8,0. O precipitado branco resultante foi lavado 4 vezes com água ultrapura e seco em estufa a 50°C. Nomeado de ZnAl_{HDL}.

2.3. Síntese dos compósitos Pani/HDLs

A síntese dos compósitos do tipo Pani/HDL, foram feitas de maneiras distintas, no intuito de adequar aos processos de síntese de cada HDLs precursor. Para isso, foi utilizado um sistema que consiste em um reator e dois frascos para adição gota a gota das soluções (um para o NaOH e outro para a solução dos sais). As soluções foram adicionadas gota a gota ao reator, sempre mantendo o pH em 8 com o auxílio de um pHmetro.

Ao meio reacional foi adicionado 0,164g da polianilina (Pani), previamente sintetizada. Nessa etapa, foi utilizada a Pani em suspensão ácida (HCl 0,1 mol L⁻¹), 1000 µL, que corresponde a 0,164g de Pani.

Em seguida, o pH foi ajustado a 8 com a solução de NaOH, e na sequência, a solução dos sais foi adicionada gota a gota, concomitante com a de NaOH, de maneira que o meio reacional se mantivesse em pH = 8 durante todo o processo de síntese. Nesse momento foi possível observar a mudança de coloração, que estava verde devido a presença de polianilina na forma de sal esmeraldina, que foi se tornando azul (Pani na forma de base esmeraldina). Após adição completa das soluções precursoras, o sistema foi mantido em agitação por 24 horas. Decorrido esse tempo, o sólido obtido foi lavado e centrifugado 5 vezes. Ao término do processo o material se manteve com aparência coloidal, e então foi seco em estufa a 50°C. O material obtido foi nomeado de Pani/ZnAl_{HDL}.

Foram também obtidos compósitos na presença dos surfactantes dodecilsulfato de sódio (DS) e dodecilbenzenosulfato de sódio (DBS). A síntese do compósito nomeado Pani/ZnAl-DS_{HDL} foi feita conforme segue: primeiramente foi sintetizado o HDL ZnAl-DS_{HDL}. Para tanto, foi utilizado o mesmo sistema citado anteriormente, porém, sem a adição da polianilina. No reator, foi adicionado o Dodecil sulfato de sódio, em 300 mL de água, mantendo a agitação por 10 minutos, e então a solução de NaOH foi adicionada, em seguida, a solução dos sais Zn(NO₃)₂ e Al(NO₃)₃ e os sistema foi mantido em agitação por 24 horas. O sólido formado (ZnAl-DS_{HDL}) foi centrifugado por 10 minutos a 3000 rpm, e lavado 5 vezes com água ultrapura, repetindo sempre o processo de centrifugação. Aproximadamente 1g desse material foi disperso em 30 mL de água ultrapura, e adicionado 0,164g da polianilina também dispersa em água. O sistema permaneceu sob agitação por 24 horas, e o sólido azul formado após esse tempo, foi centrifugado, lavado 5 vezes com água ultrapura e em seguida seco em estufa a 50°C. Compósito semelhante foi também sintetizando, utilizando o mesmo procedimento, porém, substituindo o dodecilsulfato de sódio pelo dodecilbenzenosulfato de sódio (DBS), essa amostra foi denominada de Pani/ZnAl-DBS_{HDL}.

A Tabela 1 traz o resumo das amostras dos compósitos obtidas e a Figura 1, a imagem das amostras.

2.4. Caracterizações

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FTIR da Perkin Elmer, modelo Frontier, em faixas de 4000 a 650 cm⁻¹ com o módulo ATR. As medidas de difratometria de raios X (DRX) foram obtidas em um difratômetro D2 Phaser da BrukerTM, com detector LYNXEYE e ânodo de Cobre (Cu), com comprimento de onda referente a linha Cu-Kα, λ = 1,5418 Å, varredura em 2θ cobrindo a faixa de 3° a 50° e passo de 0,069° por segundo. Os espectros no Visível foram obtidos em modo reflectância e obtidos diretamente das amostras, em um equipamento Ocean Optics, USB-2000 para amostras sólidas, com lâmpada de tungstênio, na região de 400

Tabela 1: Resumo das condições experimentais utilizadas na síntese dos compósitos Pani/HDL sintetizadas neste estudo.

AMOSTRA	MASSA PANI	MASSA DO SURFACTANTE	COR
ZnAl _{HDL}	–	–	Branco
Pani/ZnAl _{HDL}	0,164 g	–	Azul escuro
ZnAl-DS _{HDL}	–	1,10g do DS	Branco
Pani/ZnAl-DS _{HDL}	0,164 g	1,10g do DS	Azul claro
ZnAl-DBS _{HDL}	–	1,85g do DBS	Branco
Pani/ZnAl-DBS _{HDL}	0,164 g	1,85g do DBS	Azul claro

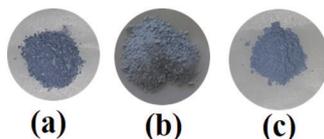


Figura 1: Compósitos Pani/HDL e suas cores: (a) Pani/ZnAl_{HDL}, (b) Pani/ZnAl-DS_{HDL} e (c) Pani/ZnAl-DBS_{HDL}.

a 900 nm. As medidas colorimétricas foram obtidas no Colorímetro portátil 3nh modelo NR60CP, com fonte de luz D65, utilizando o método CIE 1976 L*a*b*, em que L* representa a luminosidade (L = 0 para preto e L = 100 para branco), a* representa o eixo de cores verde (-) e vermelho (+), e b* representa o eixo azul (-) e amarelo (+).

2.5. Aplicação como sensor de ambientes ácidos: HCl

Os materiais compósitos foram submetidos a vapores de HCl, visando testar a sua sensibilidade frente a esse gás. Para isso, os materiais foram dispersos em água, e a dispersão foi depositada em uma lâmina de vidro. Após secagem do material em dessecador a temperatura ambiente, as lâminas foram colocadas em uma câmara plástica, hermeticamente fechada, contendo na tampa duas aberturas: uma para injeção da solução do ácido clorídrico (37%) e a outra para a sonda do espectrômetro. Os materiais foram monitorados em função do tempo, mudança de coloração (azul para verde) e deslocamento da banda no espectro de absorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A polianilina tem sido reportada como um material com propriedades ópticas adequadas para ser utilizada em sensores ópticos de pH, uma vez que a sua banda de absorção eletrônica, sensível a mudanças no pH, é muito larga e os sensores ópticos que utilizam camada ativa desse polímero são adequados para medidas de pH na faixa de 2 a 12. Dessa maneira, os sensores ópticos de pH com polianilina representam uma alternativa para o desenvolvimento de sensores colorimétricos, trazendo vantagens em termos de suas dimensões, custo e tempo de resposta [14–15].

As amostras que foram obtidas por meio das sínteses dos compósitos Pani/HDLs, apresentaram características semelhantes, de aspecto coloidal e colorações com diferentes tonalidades de azul, indicando que a Pani nos compósitos se apresenta na forma de base esmeraldina. As três amostras, aqui discutidas, foram obtidas de maneiras distintas: a amostra Pani/ZnAl_{HDL}, foi obtida a partir da adição da Pani (Sal Esmeraldina) previamente sintetizada, ao meio reação da síntese do ZnAl_{HDL}, de modo que a formação do HDL se deu na presença do polímero disperso no meio reacional; e as amostras Pani/ZnAl-DS_{HDL} e Pani/ZnAl-DBS_{HDL} foram obtidas modificando inicialmente o ZnAl_{HDL} com dodecilsulfato de sódio e dodecilbenzenosulfato de sódio respectivamente, seguido da tentativa de intercalação da Pani.

Na Figura 2, estão apresentados os difratogramas das amostras dos compósitos Pani/ZnAl_{HDL}, Pani/ZnAl-DS_{HDL} e Pani/ZnAl-DBS_{HDL}, juntamente com os difratogramas do ZnAl_{HDL} puro e dos respectivos HDLs obtidos com os surfactantes DS e DBS (ZnAl-DS_{HDL} e ZnAl-DBS_{HDL}, respectivamente).

Nas Figuras 2(a), 2(b) e 2(c), pode-se observar o difratograma do ZnAl_{HDL} apresenta o padrão de difração característico deste material, conforme descrito na literatura [12, 25], nos quais destacam-se os picos (003) e (006) em 11,4 e 23 graus em 2θ, respectivamente. Esses difratogramas não apresentam sinais da polianilina. Observa-se, na Figura 2(a), que no difratograma do compósito Pani/ZnAl_{HDL} os picos (003) e (006) encontram-se deslocados para menores valores de 2θ e também ocorre a presença de duas fases. Esse comportamento sugere que nessa amostra, a Pani pode estar intercalada no espaço interlamelar do ZnAl_{HDL}. As longas cadeias da polianilina, não possuem carga, por esse motivo, a intercalação no interior das lamelas do HDL pode ser difícil, em condições normais. Por este motivo, os surfactantes aniônicos tais como o dodecilsulfato de sódio (DS) e dodecilbenzenosulfato de sódio (DBS) foram utilizados de forma a aumentar a distância entre as lamelas do HDL, em uma intercalação previa no HDL de ZnAl com o surfactante, facilitando assim a intercalação da Pani através de processo de adsolubilização, uma vez que criado um ambiente hidrofóbico no espaço interlamelar do HDL, possa favorecer a interação com a Pani. Assim, conforme observado na Figura 2(b), o pico (003) desloca de 12,50 graus em 2θ, para 2,26° 2θ seguido de uma série de picos basais até a sétima ordem (0 0 21) no material ZnAl-DS_{HDL}. Para o compósito Pani/ZnAl-DS_{HDL} o primeiro pico é calculado em 3,41° 2θ seguido por uma sequência da série basal até a sexta ordem (0 0 18). Esse deslocamento está relacionado com aumento da distância interlamelar, de 7,08 Å inicialmente, para 39,08 Å (amostra ZnAl-DS_{HDL}), o que é condizente com a intercalação dos ânions dodecilsulfato no HDL em uma forma de dupla camada de ânions surfactantes. E após a obtenção do compósito Pani/ZnAl-DS_{HDL}, uma distância interlamelar de 25,85 Å foi observada, podendo ser atribuída a interação da Pani com as cadeias do surfactante intercalado, resultando na contração registrada no valor da distância interlamelar do compósito obtido através da adsolubilização da PANI junto aos ânions do DS intercalados. Já na Figura 2(c), o difratograma após a reação com o ânion dodecilbenzenosulfato apresenta um

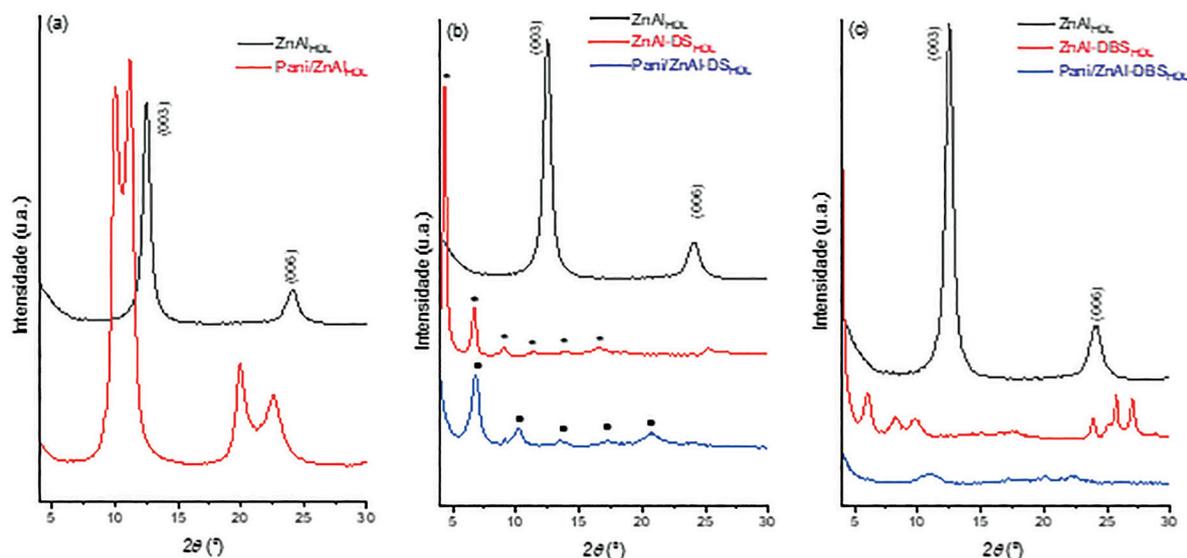


Figura 2: Difratogramas de raios X dos compósitos Pani/ZnAl_{HDL} (a), Pani/ZnAl-DS_{HDL} (b) e Pani/ZnAl-DBS_{HDL} (c) e seus precursores.

desdobramento dos picos (003) e (006) em três sinais de menor intensidade, o que também pode ser resultante de uma intercalação somente em uma fração do HDL, visto que o ânion dodecilbenzenosulfato é mais volumoso que o dodecilsulfato, e com isso, a intercalação estaria sendo mais difícil de ocorrer, o tempo de reação foi insuficiente para total intercalação desses ânions. Outro ponto importante, observado nos difratogramas dessa Figura, é que após a reação com a Pani, os picos inicialmente presentes nos precursores, não são mais observados. Uma possível explicação para esse fator, seria que a estrutura do HDL não se manteve após a reação com a Pani, o que levou à uma esfoliação do material, o qual ficou disperso na matriz polimérica.

Os espectros de FTIR das amostras dos compósitos, obtidos a partir da intercalação dos surfactantes podem ser vistos nas Figuras 3 e 4. Estes trazem informações importantes a respeito dos materiais compósitos e também do ZnAl_{HDL} modificado com os surfactantes, que complementam os resultados da difratometria de raios X. Em ambos os espectros da Figura 3(a) é possível observar a presença de bandas características do dodecilsulfato: as quatro bandas centradas entre 2990 e 2860 cm⁻¹, que são atribuídas aos modos vibracionais da ligação C–H em grupamentos CH₂ e CH₃, além das bandas em 1230 e 1175 cm⁻¹, que podem ser atribuídas aos estiramentos antissimétrico e simétrico da ligação S=O, respectivamente [26–28]. Comparando os dois espectros, é possível observar também que o espectro da amostra Pani/ZnAl-DS_{HDL} apresenta diferenças significativas no conjunto de suas bandas, diferença essa que está relacionada com a presença da Pani nesta amostra. A Figura 3(b) apresenta novas bandas, que não estavam presentes no espectro do precursor ZnAl-DS_{HDL}: as bandas em 1230 e 1175 cm⁻¹ dão lugar a duas novas bandas, estas centradas em 1247 cm⁻¹ relativa ao estiramento C–N⁺ de amina aromática secundária, e a segunda em 1142 cm⁻¹ atribuída aos modos vibracionais da ligação –NH⁺. Além disso, os modos vibracionais das ligações M–O aparecem na região de menores números de ondas do espectro, com destaque para a banda em 721, que é atribuída ao estiramento Al–O [26–28].

Os espectros de FTIR dos materiais sintetizados utilizando o dodecilbenzenosulfato do sódio estão apresentados nas Figuras 4(a) e 4(b). Assim como discutido anteriormente para as amostras de dodecilsulfato, a presença do dodecilbenzenosulfato é evidenciada em ambas as amostras ZnAl-DBS_{HDL} e Pani/ZnAl-DBS_{HDL}, esses espectros apresentam as bandas em 2980 e 2820 cm⁻¹, também relativas aos modos vibracionais da ligação C–H em grupamentos CH₂ e CH₃, e as bandas em 1202 e 1170 cm⁻¹, atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação S=O respectivamente. Também estão presentes as bandas em 1037 e 1010 cm⁻¹ que são devidas aos modos vibracionais de deformação no plano dos grupos benzênicos [28]. No espectro da amostra Pani/ZnAl-DBS_{HDL} novas bandas atribuídas aos modos vibracionais da Pani podem ser observadas. As bandas em 1225 e 1195 cm⁻¹, em destaque na Figura 4(b) são atribuídas relativa ao estiramento C–N⁺ de amina aromática secundária, e aos modos vibracionais da ligação –NH⁺, respectivamente. É possível observar ainda nesse espectro, uma diminuição significativa da intensidade da banda em 1037 cm⁻¹, juntamente com o aparecimento de uma nova banda em 1052 cm⁻¹, esta banda não está relacionada à presença da Pani no material, porém ainda não foi atribuída.

Os materiais compósitos são formados pela dispersão dos HDLs (puro e modificado com DS ou DBS) na matriz polimérica, como podemos observar nas imagens de microscopia eletrônica de varredura da Figura 5. A síntese dos HDLs se deu na presença da Pani, dispersa no meio reacional. Na imagem da Figura 5(a),

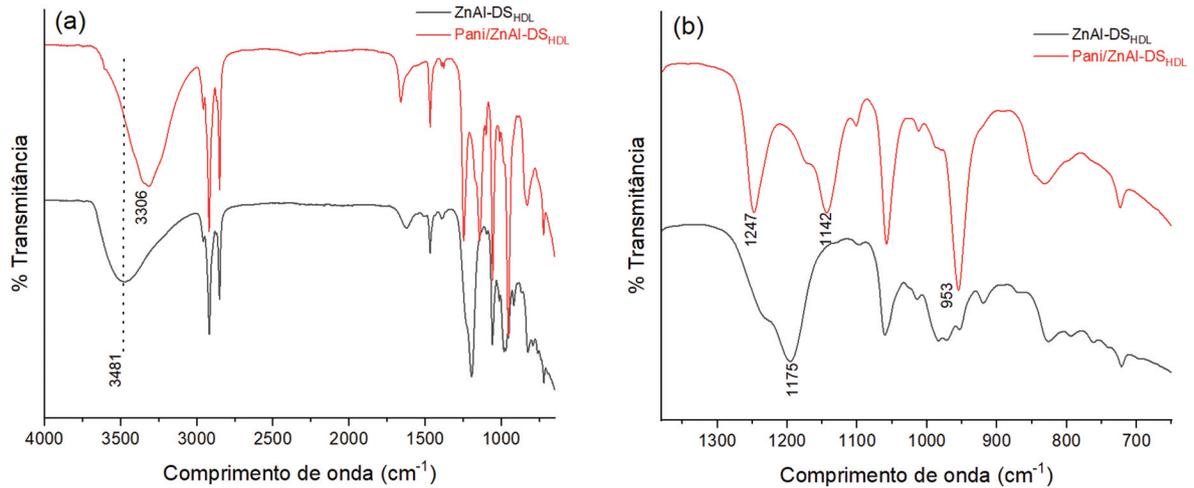


Figura 3: Espectros FTIR das amostras dos compósitos obtidos com dodecil sulfato de sódio: (a) espectro completo, de 4000 a 650 cm⁻¹ e (b) detalhe da região entre 1380 e 650 cm⁻¹.

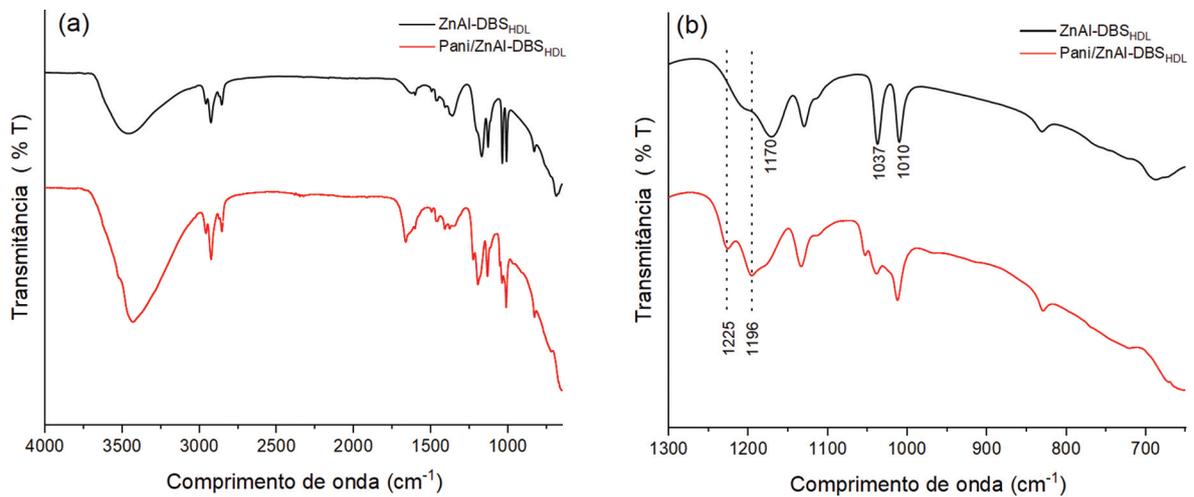


Figura 4: Espectros FTIR das amostras dos compósitos obtidos com dodecilbenzenosulfato de sódio: (a) espectro completo, de 4000 a 650 cm⁻¹ e (b) detalhe da região entre 1300 e 650 cm⁻¹.

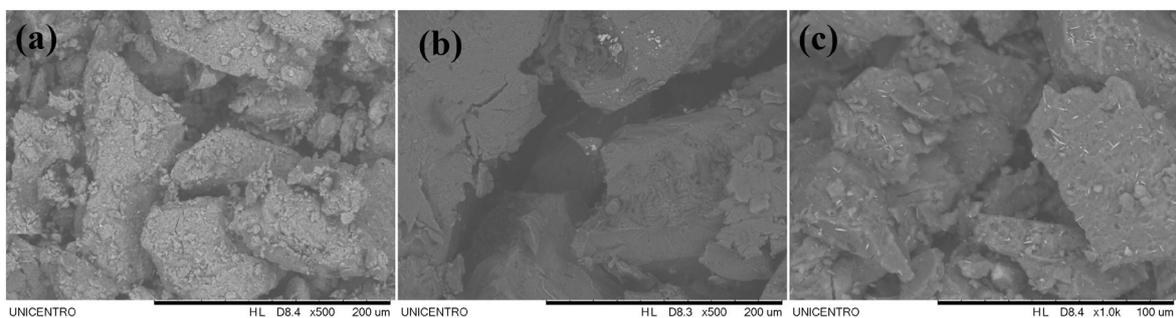


Figura 5: Imagens de MEV das amostras: (a) Pani/ZnAl_{HDL}, (b) Pani/ZnAl-DS_{HDL} e (c) Pani/ZnAl-DBS_{HDL}.

é possível observar que o compósito Pani/ZnAl_{HDL} apresenta morfologia característica da polianilina, de modo que as partículas são disformes e sem hábito de crescimento característico. Para as Figuras 5b e 5c contendo o HDL intercalado com os surfactantes segue uma morfologia disforme, sendo constituídos por aglomerados de compósito, sem apresentar uma morfologia característica da estrutura dos HDLs sendo similar ao observado para o material sem a Pani da Figura 5a.

Embora a Pani sintetizada previamente tenha se apresentado na forma de sal esmeraldina, de coloração verde intensa, o meio reacional da síntese dos HDLs é básico, visto que é necessário o controle do pH em torno de 8. Dessa forma, ocorre a desprotonação dos sal esmeraldina, que é convertida à forma de base esmeraldina, de coloração azul. De fato, os materiais compósitos resultantes apresentaram cor azul, conforme pode ser observado na Figura 1.

A Pani é conhecida por sua capacidade de mudar a sua cor de acordo com o pH do meio [10], essa alteração de cor está associada à uma conversão reversível da Pani entre suas formas ácida (sal esmeraldina – verde) e básica (base esmeraldina – azul). Essa propriedade tem sido muito explorada na construção de sensores óticos de pH, utilizando tanto a Pani pura quanto seus compósitos com os mais diversos materiais [1, 10, 29–32]. A grande maioria desses sensores tratam do controle da cor, pela mudança do sal esmeraldina para a base esmeraldina, ou seja, tratam de sensores de ambientes básicos.

O fato dos compostos obtidos nesse estudo se apresentarem na cor azul, possibilitou idealizar um sensor colorimétrico baseado em Pani para ambientes ácidos, como por exemplo, o HCl gasoso, uma vez que este gás é extremamente tóxico. O limite de tolerância seguro para exposição a este gás é de 5ppm, sendo que o ambiente se torna perigoso quando a concentração atinge 10ppm [6, 33–34]. Por esse motivo, um sensor colorimétrico para detecção do HCl foi proposto, utilizando os materiais Pani/ZnAl_{HDL}, Pani/ZnAl-DS_{HDL} e Pani/ZnAl-DBS_{HDL}. Esse tipo de sensor tem a vantagem da boa reversibilidade da Pani, resposta rápida além de serem simples e baratos [1, 29]. Ademais, esses materiais são candidatos promissores para este tipo de dispositivo, uma vez que na literatura é comum encontrar sensores colorimétricos de gases tóxicos como o HCl, utilizando porfirinas com material ativo [33–34].

Os três materiais apresentados nesse estudo, foram testados quanto à sua resposta quando deixados em ambiente com atmosfera saturada de HCl, dentre os quais os que se mostraram mais ativos foram Pani/ZnAl-DS_{HDL} e Pani/ZnAl-DBS_{HDL}. Por esse motivo, estes foram escolhidos para os testes em diferentes tempos de exposição e caracterização colorimétrica.

Os materiais compósitos foram submetidos a vapores de HCl, visando testar a sua sensibilidade frente a esse gás. Para isso, os materiais foram dispersos em água, e a dispersão foi depositada em uma lâmina de vidro. Após secagem do material em dessecador a temperatura ambiente, as lâminas foram colocadas em uma câmara plástica, hermeticamente fechada, contendo na tampa duas aberturas: uma para injeção da solução do ácido clorídrico (37%) e a outra para a sonda do espectrômetro. Os materiais foram monitorados em função do tempo, mudança de coloração (azul para verde) e deslocamento da banda no espectro de absorção.

Os materiais, inicialmente azuis, logo que entraram em contato com os vapores do ácido clorídrico adquiriram coloração verde, evidenciando a conversão da base esmeraldina para a forma protonada (sal esmeraldina). Esta mudança foi monitorada por espectroscopia UV-Vis. Estes permaneceram na câmara por um período de 15 minutos, e espectros foram coletados no início, após 5 e 15 minutos de exposição. As Figura 6 e 7 apresentam o conjunto dos três espectros dos materiais Pani/ZnAl-DS_{HDL} e Pani/ZnAl-DBS_{HDL}, respectivamente.

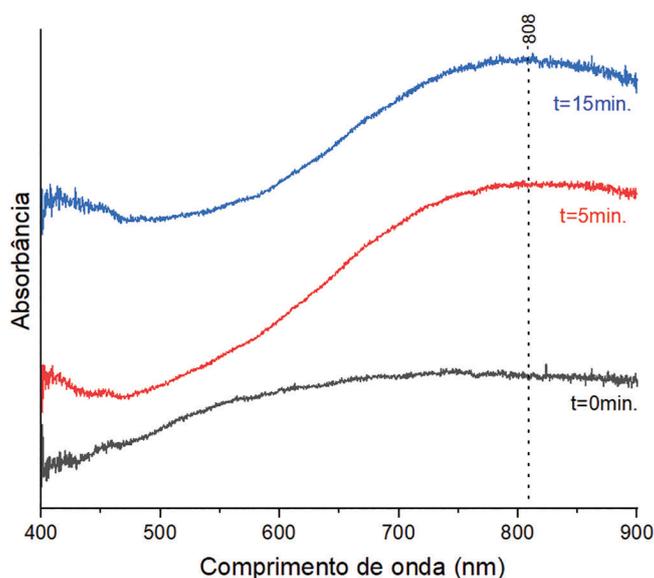


Figura 6: Espectro de absorção no Visível do material Pani/ZnAl-DS_{HDL} exposto a vapores de HCl nos tempos zero, cinco e quinze minutos, respectivamente. Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização.

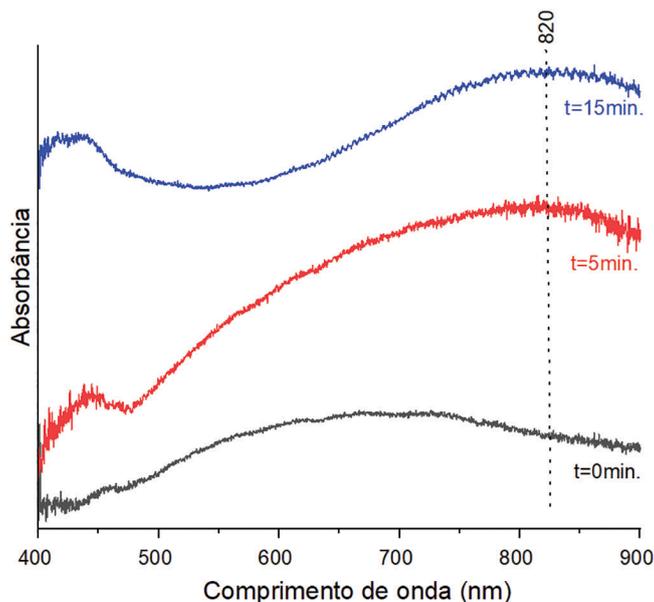


Figura 7: Espectro de absorção no Visível do material Pani/ZnAl-DBS_{HDL} exposto a vapores de HCl nos tempos zero, cinco e quinze minutos, respectivamente. Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização.

É notável que ambos os materiais apresentam novas bandas de absorção, mesmo após decorridos 5 minutos apenas. Essas bandas são características do sal esmeraldina, de cor verde, e são atribuídas à formação dos pôlarons (400 nm) e bipôlarons (808 a 820 nm) [35], conforme pode ser observado nos espectros das Figuras 6 e 7. Estes resultados apontam para a viabilidade da utilização desses materiais como sensores de HCl. Cabe ressaltar que a mudança de cor é reversível, e a cor azul pode ser reestabelecida com exposição dos materiais à vapores de amônia.

Os parâmetros colorimétricos dos materiais no sistema CIE L*a*b* foram estudados, sendo os parâmetros coletados antes e após à exposição ao ácido clorídrico, uma vez que para esse estudo, a avaliação quantitativa da cor é de fundamental importância. Os dados obtidos por meio do cálculo da diferença de cor ΔE^*_{ab} entre os materiais Pani/ZnAl-DS_{HDL} e Pani/ZnAl-DBS_{HDL}, apresentam informações valiosas para a compreensão das variações cromáticas e a relevância dessas medições em aplicações com sensor óptico. Foi possível observar que há uma distinção perceptível entre as cores apresentadas pelos dois materiais estudados.

Esses resultados sugerem que o sensor óptico é capaz de detectar e medir com precisão as variações de cor da Pani, nos meios ácido ou básico. Além disso, os resultados ressaltam a importância do cálculo da diferença de cor ΔE^*_{ab} como uma métrica objetiva e quantitativa para avaliar e comparar as cores dos compostos, uma vez que para se idealizar um sensor colorimétrico, a reprodutibilidade das medições de cor e a consistência dos resultados é um fator primordial.

4. CONCLUSÕES

Resumindo os resultados aqui apresentados, pode-se concluir que a rota proposta para síntese dos compósitos Pani/ZnAl_{HDL} mostrou-se eficaz, uma vez que os difratogramas de raios X indicam a intercalação da Pani no espaço interlamelar do HDL. Além disso, a modificação prévia do HDL com os surfactantes aniônicos, que induziu um aumento no espaço interlamelar do HDL, facilitou a intercalação das cadeias da Pani, através do processo de adsorção, como evidenciado pelo difratograma de raios X. No compósito com dodecilbenzeno-sulfato de sódio, que é um ânion mais volumoso, o tempo de reação se mostrou insuficiente para a intercalação desses ânions. Quando esses compósitos foram deixados em recipiente com atmosfera de HCl, rapidamente adquiriu coloração verde, que é a cor característica da Pani na forma de Sal Esmeraldina, o que foi comprovado por UV-Vis. Este resultado confere à estes materiais potencial de aplicação como sensores colorimétricos de ambientes ácidos, uma vez que apresentaram resposta rápida e eficaz, que pôde ser monitorada pela mudança de cor do material. O baixo custo e a simplicidade de obtenção, conferem vantagem adicional a estes materiais.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de Fomento CNPq, CAPES, FINEP e Fundação Araucária. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] JIN, Z., SU, Y., DUAN, Y., “An improved optical pH sensor based on polyaniline”, *Sensors and Actuators. B, Chemical*, v. 71, n. 1–2, pp. 118–122, 2000. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00597-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00597-9)
- [2] GRUMMT, U.-W., PRON, A., ZAGORSKA, M., *et al.*, “Polyaniline based optical pH sensor”, *Analytica Chimica Acta*, v. 357, n. 3, pp. 253–259, 1997. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00572-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00572-2)
- [3] KUMAR, L., RAWAL, I., KAUR, A., *et al.*, “Flexibel room temperature ammonia sensor based on polyaniline”, *Sensors and Actuators. B, Chemical*, v. 240, pp. 408–416, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.173>
- [4] MUSTAPA, R., MANSOR, Z.I.A., SAMBASEVAM, K.P., “Fabrication of polyaniline based chemical sensor for ammonia gas detection.”, *The Journal of Physiological Sciences, JPS*, v. 29, pp. 9–16, 2018.
- [5] DUARTE, G.W., NASPOLINI, A.M., TACHINSKI, C.G., *et al.*, “Estudo do efeito dos parâmetros de síntese na condutividade elétrica do composto fluoreto de polivinilideno/polianilina.”, *Revista Matéria*, v. 22, n. 3, pp. e11859, 2017.
- [6] ITAGAKI, Y., DEKI, K., NAKASHIMA, S., *et al.*, “Development of porphyrin dispersed sol-gel films as HCl sensitive optochemical gas sensor”, *Sensors and Actuators. B, Chemical*, v. 17, n. 1, pp. 302–307, Jan. 2006. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2005.11.039>
- [7] MUTHUKUMAR, P., JOHN, S.A., “Highly sensitive detection of HCl gas using a thin film of meso-tetra(4-pyridyl)porphyrin coated glass slide by optochemical method”, *Sensors and Actuators. B, Chemical*, v. 159, n. 1, pp. 238–244, 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2011.06.079>
- [8] ITAGAKI, Y., YAMANAKA, S., SADAOKA, Y., “Optical pH determination using porphyrin immobilized polystyrene composites”, *Sensor Letters*, v. 6, n. 6, pp. 864–867, Dez. 2008. doi: <http://dx.doi.org/10.1166/sl.2008.519>
- [9] HEIDARI, H., MOHAMMADBEIGI, A., SOLTANZADEH, A., *et al.*, “Respiratory effects of occupational exposure to low concentration of hydrochloric acid among exposed workers: a case study in steel industry”, *Medical Gas Research*, v. 9, n. 4, pp. 208–212, Dez. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.4103/2045-9912.273958>. PubMed PMID: 31898605.
- [10] NAZARI, S., KHIABANI, M.S., MOKARRAM, R.R., *et al.*, “Optimized formulation of polyaniline-pectin optical film sensor for pH measurement”, *Materials Science and Engineering B*”, v. 294, pp. 116517, 2023. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116517>
- [11] ABU-THABIT, N., UMAR, Y., RATEMI, E., *et al.*, “Article A flexible optical pH sensor based on polysulfone membranes coated with pH-responsive polyaniline nanofibers”, *Sensors*, v. 16, pp. 986, jul., 2016.
- [12] RANJBAR, S., NEJAD, M.A.F., PAROLO, C., *et al.*, “Smart chip for visual detection of bacteria using the electrochromic properties of polyaniline”, *Analytical Chemistry*, v. 91, n. 23, pp. 14960–14966, Nov. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.9b03407>. PubMed PMID: 31682108.
- [13] CAO, Y., ANDREATTA, A., HEEGER, A.J., *et al.*, “Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline”, *Polymer*, v. 30, n. 12, pp. 2305–2311, Dez. 1989. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90266-8](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(89)90266-8)
- [14] KAZEMI, F., NAGHIB, S.M., ZARE, Y., *et al.*, “Biosensing applications of polyaniline (PANI)-based nanocomposites: A review”, *Polymer Reviews (Philadelphia, Pa.)*, v. 61, n. 3, pp. 553–597, Nov. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/15583724.2020.1858871>
- [15] LI, S.X., LIU, S.-R., GUOA, Y., “Polyaniline-intercalated layered double hydroxide: synthesis and properties for humidity sensing”, *RSC Advances*, v. 6, n. 68, pp. 63099–63102, Jun. 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA10093G>
- [16] CAO, X., ZENG, H., XU, S., *et al.*, “Facile fabrication of the polyaniline/layered double hydroxide nanosheet composite for supercapacitors”, *Applied Clay Science*, v. 168, pp. 175–183, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.011>
- [17] XU, D., GUAN, M., XU, Q., *et al.*, “Multilayer films of layered double hydroxide/polyaniline and their ammonia sensing behavior”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 262, pp. 64–70, Ago. 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.034>. PubMed PMID: 24012961
- [18] KUTLU, B., LEUTERITZ, A., BOLDT, R., *et al.*, “PANI-LDH prepared by polymerization-adsorption method and processing to conductive compounds”, *Applied Clay Science*, v. 72, pp. 91–95, Fev. 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.01.002>

- [19] HU, J., GAN, M., MA, L., *et al.*, “Preparation and enhanced properties of polyaniline/grafted intercalated ZnAl-LDH nanocomposites”, *Applied Surface Science*, v. 328, pp. 325–334, Fev. 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.042>
- [20] DOMÉNECH, A., CORONADO, E., LARDIÉS, N., *et al.*, “Solid-state electrochemistry of LDH-supported polyaniline hybrid inorganic-organic material”, *Journal of Electroanalytical Chemistry (Lausanne, Switzerland)*, v. 624, n. 1–2, pp. 275–286, Dez. 2008. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.09.021>
- [21] DINARI, M., NEAMATI, S., “Surface modified layered double hydroxide/polyaniline nanocomposites: Synthesis, characterization and Pb²⁺ removal”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 589, pp. 124438, Fev. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124438>
- [22] CHEN, X., YANG, Z., WANG, L., *et al.*, “Synthesis of rose-like ZnAl-LDH and its application in zinc-nickel secondary battery”, *Nanotechnology*, v. 30, n. 1, pp. 015602, Out. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/aae56e>. PubMed PMID: 30272569.
- [23] BOUMERIAME, H., SILVA, E.S., CHEREVAN, A.S., *et al.*, “Layered double hydroxide (LDH)-based materials: a mini-review on strategies to improve the performance for photocatalytic water splitting”, v. 64, pp. 406–431, Jan. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.050>
- [24] MOCHANE, M.J., MAGAGULA, S.I., SEFADI, J.S., *et al.*, “Morphology, thermal stability, and flammability properties of polymer-layered double hydroxide (LDH) nanocomposites: a review.”, *Crystals*, v. 10, n. 7, pp. 612, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/cryst10070612>
- [25] SENISKI, A., OLIVEIRA, T.A., PORTELLA, K.F., *et al.*, “Estudo do desempenho do aço carbono AISI 1010 sob o efeito de barreira de revestimento epóxi/HDL-Zn-Al-NO₂- como inibidor de corrosão, via espectroscopia de impedância eletroquímica”, *Revista Matéria*, v. 25, n. 2, pp. 12660, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1060>
- [26] ABDOLAH, A., HAMZAH, E., IBRAHIM, Z., *et al.*, “Synthesis of uniform polyaniline nanofibers through interfacial polymerization”, *Materials (Basel)*, v. 5, n. 8, pp. 1487–1494, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/ma5081487>
- [27] ŠEDENKOVÁ, I., PROKES, J., TRCHOVÁ, M., *et al.*, “Conformational transition in polyaniline films e Spectroscopic and conductivity studies of ageing”, *Polymer Degradation & Stability*, v. 93, n. 2, pp. 428–435, Fev. 2008. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.015>
- [28] YADAV, D.K., UMA, S., NAGARAJAN, R., “Surfactant intercalation in Li-Al-Based binary and ternary layered double hydroxides by the microwave-assisted rapid ion-exchange process and its application in iodine adsorption”, *Minerals*, v. 13, pp. 303, Fev. 2023. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/min13030303>
- [29] ZHAO, Y., YU, Y., ZHAO, S., *et al.*, “Highly sensitive pH sensor based on flexible polyaniline matrix for synchronal sweat monitoring”, *Microchemical Journal*, v. 185, pp. 108092, 2023. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2022.108092>
- [30] ZEA, M., TEXIDÓ, R., VILLA, R., *et al.*, “Specially designed polyaniline/polypyrrole ink for a fully printed highly sensitive pH microsensor”, *Applied Materials & Interfaces*, v. 13, pp. 33524–33535, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.1c08043>
- [31] CHOUDHURY, S., DEEPAK, D., BHATTACHARYA, G., *et al.*, “MoS₂-Polyaniline based flexible electrochemical biosensor: toward pH monitoring in human sweat”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 308, n. 9, pp. 2300007, 2023. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/mame.202300007>
- [32] YOON, J.H., HONG, S.B., YUN, S.P.O., *et al.*, “High performance flexible pH sensor based on polyaniline nanopillar array electrode”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 490, pp. 53–58, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.033>. PubMed PMID: 27870959.
- [33] ITAGAKI, Y., YAMANAKA, S., SADAOKA, Y., “HCl detection using polymer-porphyrin composite coated optical fiber sensor”, *Sensor Letters*, v. 19, n. 1, pp. 114–119, 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1166/sl.2011.1431>
- [34] HU, M., KANG, W., CHENG, B., *et al.*, “Sensitive and fast optical HCl gas sensor using a nanoporous fiber membrane consisting of poly(lactic acid) doped with tetraphenylporphyrin”, *Mikrochimica Acta*, v. 183, n. 5, pp. 1713–1720, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-016-1801-z>
- [35] HU, M., KANG, W., ZHAO, Y., *et al.*, “A fluorescent and colorimetric sensor based on a porphyrin doped polystyrene nanoporous fiber membrane for HCl gas detection”, *RCS Advances*, v. 7, pp. 26849–26856, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA02040F>