



ANA CAROLINA SALGADO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE POLÍMEROS
BIODEGRADÁVEIS E POLIANILINA PARA O
DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGENS CONDUTORAS
INTELIGENTES**

**LAVRAS – MG
2018**

ANA CAROLINA SALGADO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E
POLIANILINA PARA O DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGENS
CONDUTORAS INTELIGENTES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, para obtenção do título de Mestre.

Profa. Dra. Soraia Vilela Borges
Orientadora

Prof. Dr. Roney Alves da Rocha
Coorientador

**LAVRAS – MG
2018**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Gestão de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com os dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Oliveira, Ana Carolina Salgado de.

Estudo da Interação entre Polímeros Biodegradáveis e Polianilina para o Desenvolvimento de Embalagens Condutoras e Inteligentes / Ana Carolina Salgado de Oliveira. - 2018.

114 p. : il.

Orientador(a): Soraia Vilela Borges.

Coorientador(a): Roney Alves da Rocha.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. quitosana. 2. isolado proteico de soro de leite. 3. polímeros intrinsecamente condutores. I. Borges, Soraia Vilela. II. Rocha, Roney Alves da. III. Título.

ANA CAROLINA SALGADO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E
POLIANILINA PARA O DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGENS
CONDUTORAS E INTELIGENTES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 01 de março de 2018

Dr. Roney Alves da Rocha UFLA

Dr. Júlio César Ugucioni UFLA

Dr. Cassiano Rodrigues de Oliveira UFV

Profa. Dra. Soraia Vilela Borges
Orientadora

**LAVRAS – MG
2018**

Aos meus pais, Geraldo Lúcio e Maria Auxiliadora, e a minha irmã, Isabela, por sempre me apoiarem e me incentivarem. Sem vocês eu nada seria. Amo-os.

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sua infinita bondade comigo ao me conceder o melhor e mais do que eu pudesse sonhar. Obrigada por sempre me guardar como uma menina dos Vossos olhos.

À Nossa Senhora, por cuidar de mim com Seu amor de mãe.

À Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade concedida para a realização desse mestrado.

Ao Departamento de Ciência dos Alimentos da UFLA, em especial ao Laboratório de Embalagens, pelo espaço e infraestrutura para a realização do projeto.

Aos professores Soraia Vilela Borges, Roney Alves da Rocha e Júlio César Ugocioni, por toda orientação e apoio.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materias (GE²M) da UFJF e a professora Maria José Valenzuela Bell da mesma instituição, pelas análises realizadas.

Ao Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) da UFJF na pessoa do professor Welber Gianini Quirino, pela oportunidade de realizar as análises de Efeito Hall.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) e à Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) ambos localizados na UFLA, por me ajudarem em muitas análises.

Ao Grupo Interdisciplinar de Polímeros da UFLA, por todo conhecimento compartilhado.

Ao Laboratório de Inovação Tecnológica do IF Sudeste MG, na figura do professor Bruno Gonçalves, e ao GPR de Juiz de Fora, por todo incentivo para ingressar na carreira acadêmica.

Aos meus pais, Geraldo Lúcio e Maria Auxiliadora, e a minha irmã, Isabela, por sempre estarem ao meu lado me apoiando e incentivando durante toda minha vida.

Aos meus amigos de laboratório e pessoais, ao GOU Magnificat e ao Terço das Mulheres, por tornarem a caminhada mais fácil.

As minhas amigas de república, antigas e novas, e ao Jorge, pela convivência e incentivo.

A todos, meu sincero agradecimento!

*“E aprendi que se depende sempre
De tanta, muita, diferente gente(...)
E é tão bonito quando a gente sente
Que nunca está sozinho por mais que
pense estar”*

(Caminhos do Coração – Gonzaguinha)

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidas blendas a partir de polímeros biodegradáveis e polianilina (PANI) de forma a se obter embalagem condutora e inteligente com possível aplicação na área alimentícia. As blendas foram caracterizadas segundo propriedades morfológicas (microscopia ótica e MEV), estruturais (FTIR, Raman), térmicas (TGA) e elétricas (efeito Hall). As matrizes poliméricas das blendas foram baseadas em dois polímeros biodegradáveis: isolado proteico de soro do leite (IPS) e quitosana. Inicialmente, sintetizou-se PANI em sua forma condutora graças à dopagem com ácido dodecilbenzeno sulfônico e a caracterizou-se de acordo com as propriedades estruturais (FTIR, Raman), térmicas (TGA) e elétricas (efeito Hall). De acordo com as análises de efeito Hall, PANI apresentou elevados valores de condutividade e portadores de carga positivos, mostrando a eficiência da síntese proposta. Após isso, sintetizaram-se blendas de IPS e diferentes concentrações de PANI (20, 40, 60, 80 e 100 mg/mL). Essas blendas apresentaram imiscíveis e com baixa condutividade (10^{-3} S/cm). As blendas de quitosana e PANI foram sintetizadas a partir de quatro formulações bases diferentes: quitosana e PANI (i); quitosana, PANI e glutaraldeído (ii); quitosana, PANI e glicerol (iii); e, quitosana, PANI, glutaraldeído e glicerol (iv). Primeiramente, sintetizou-se as formulações i e ii a partir de um planejamento fatorial com 3 repetições para diferentes concentrações: 20, 40, 60, 80 e 100 mg/mL de PANI, 2% de quitosana dissolvida em solução aquosa de 2% de ácido acético e 0 mL ou $6,25 \times 10^{-3}$ μ L de glutaraldeído. Dentre essas formulações, todas apresentaram portadores de carga negativos e maiores valores de condutividade foram observados para concentrações de PANI de 80 mg/mL e 100 mg/mL, apresentando valores de 10^{-1} S/cm e 10^{-2} S/cm em ausência e presença de glutaraldeído, respectivamente. A se sintetizar as formulações iii e iv, utilizou-se delineamento inteiramente casualizado com 3 repetições para as seguintes concentrações: 80 mg/mL e 100 mg/mL para PANI, 1% e 2% de quitosana dissolvida em solução aquosa de 2% de ácido acético, 10%, 20%, 30 % de glicerol e 0 e $6,25 \times 10^{-3}$ μ L de glutaraldeído. Nesse novo conjunto de formulações, as blendas apresentaram portadores de carga negativos e os melhores resultados quando analisados em conjunto propriedades morfológicas e elétricas foram as que possuem 2% de quitosana, 80 ou 100 mg/mL de PANI e 30% de glicerol obtendo valores de condutividade na ordem de 10^{-1} S/cm. Contudo, entre as formulações iii e iv a presença do glutaraldeído não foi efetiva no seu poder reticulador, uma vez que não se observou redução na espessura dos filmes, fato observado para as formulações i e ii. O glicerol se mostrou eficiente no aumento da condutividade de blendas de quitosana/PANI. A associação glicerol-glutaraldeído se mostrou ser ainda mais eficiente para incrementar a condutividade das blendas, pois o aumento chegou a ser de 789% quando se compara blendas de 2% quitosana, 100 mg/mL de PANI e glutaraldeído com e sem glicerol; e de 239,8% quando se compara blendas de 2% de quitosana e 100 mg/mL de PANI com blendas de 2% de quitosana, 100 mg/mL de PANI, glutaraldeído e 30% de glicerol.

Palavras-chave: Caracterização. Dopagem. Intrinsecamente Condutores. Quitosana. IPS.

ABSTRACT

In this study, blends were developed from biodegradable polymers and polyaniline (PANI) in order to obtain conductive and smart packaging with possible application in the food segment. The blends were characterized according to morphological (optical microscopy and SEM), structural (FTIR, RAMAN), thermal (TGA) and electrical (Hall effect) properties. The main polymers used in the blends were based on two biodegradable polymers: whey protein isolate (WPI) and chitosan. First, PANI was synthesized in its conductive form by doping it with dodecylbenzene sulphonic acid and it was characterized according to structural (FTIR, RAMAN), Thermal (TGA) and electrical (Hall effect) properties. Based on the Hall effect analyses, PANI presented high conductive values and positive charge carriers, showing the efficiency of the proposed synthesis. After that, blends of WPI and different concentrations of PANI (20, 40, 60, 80 e 100 mg/mL) were synthesized. These blends presented immiscible and low conductivity (10^{-3} S/cm). The chitosan and PANI blends were synthesized using four different formulations: chitosan and PANI (i); chitosan, PANI and glutaraldehyde (ii); chitosan, PANI and glycerol (iii); and, chitosan, PANI, glutaraldehyde and glycerol (iv). Firstly, formulation i and ii were synthesized with factorial design with 3 replications and different concentrations: 20, 40, 60, 80 e 100 mg/mL of PANI, 2% of chitosan dissolved into 2% acetic acid water solution and 0 mL ou $6,25 \times 10^{-3}$ μ L of glutaraldehyde. Among these formulations, all presented negative charge carriers and higher conductivity values were observed for PANI concentration of 80 mg/mL and 100 mg/mL, presenting 10^{-1} S/cm value and 10^{-2} S/cm without and with glutaraldehyde, respectively. When formulation iii and iv were synthesized using completely randomized design with 3 replications and different concentrations: 80 mg/mL and 100 mg/mL of PANI, 1% and 2% of chitosan dissolved into 2% acetic acid water solution; 10%, 20%, 30 % of glycerol and 0 mL ou $6,25 \times 10^{-3}$ μ L of glutaraldehyde. In this new group of formulations the charge carriers were negative. When morphological and electrical properties were analyzed together, the best results were obtained with 2% of chitosan and 80 or 100 mg/mL of PANI reaching conductivity values of 10^{-1} S/cm. However, between the iii and iv formulation the glutaraldehyde was not efficient in its cross-linked action, as a reduction in the thickness of the films was not observed, what happened for formulations i and ii. The glycerol was efficient to increase chitosan/PANI blend conductivity. The association glycerol-glutaraldehyde was the most efficient to increase the blends conductivity because the increase reached 789% when it was compared 2% chitosan, 100 mg/mL of PANI and glutaraldehyde blend with and without glycerol; and a 239,8% increase when 2% chitosan, 100 mg/mL of PANI blend was compared to 2% chitosan, 100 mg/mL of PANI and 30% of glycerol.

Keywords: Characterization. Doping. Intrinsic Conductor. Chitosan. WPI.

LISTA DE SIGLAS

ABS	Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)
ANOVA	Análise de Variância
APS	Persulfato de Amônio
ATR	Reflexão Total Atenuada
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valênica
CPS	Concentrado Protéico de Soro de Leite
Cs	Quitosana
CSA	Ácido Carfonossulfônico
DBO	Demanda Química de Oxigênio
DBSA	Ácido Dodecil Benzeno Sulfônico
DIC	Delineamento Inteiramente Casualizado
<i>e</i>	Carga
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
Gli	Glicerol
Glut	Glutaraldo
IPS	Isolado Proteico de Soro de Leite
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
<i>n</i>	Densidade de cargas
PANI	Polianilina
PIC	Polímeros Intrinsecamente Condutores
RFID	Etiquetas de Identificação por Radiofrequência
TGA	Análise Termogravimétrica
P.A.	Pura para análise
PBT	Poli(tereftalato de butileno)
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEC	Polímero Extrinsecamente Condutor
PET	Poli(tereftalato de etileno)

PHB	Polihidroxibutirato
PIC	Polímero Intrínsecamente Condutor
PLC	Policaprolactona
PSS	Poli Estireno Sulfônico
PVS	Poli Vinil Sulfônico
RAMAN	Espectroscopia Raman
R_H	Coefficiente Hall
WPI	Whey Protein Isolate
σ	Condutividade

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	11
1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVO	13
2.1	Objetivo Geral	13
2.2	Objetivos Específicos	13
3	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1	Embalagens Inteligentes	14
3.2	Polímeros Condutores	16
3.3	Polianilina (PANI)	18
3.4	Polímeros Biodegradáveis	22
3.4.1	Isolado Proteico de Soro de Leite	22
3.4.2	Quitosana	23
3.5	Blendas Poliméricas	25
3.5.1	Blendas de Isolado Proteico de Soro de Leite e Polianilina	26
3.5.2	Blendas de Quitosana e Polianilina	27
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	29
	REFERÊNCIAS	30
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	37
	ARTIGO 1 Síntese e caracterização de polianilina e seu efeito sobre a condutividade de blendas de isolado proteico de soro de leite	37
	ARTIGO 2 Síntese e caracterização de blendas condutoras de quitosana/polianilina	62
	ARTIGO 3 Estudo do efeito do glicerol sobre blendas condutoras de quitosana/polianilina	88

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

As embalagens são uma das principais maneiras de preservar alimentos após sua fabricação, durante o transporte e o armazenamento até o consumo final. Disponibilizar alimentos seguros e conservados para o consumidor é o foco de toda a cadeia de produção e de industrialização do setor alimentício. Para que isso seja possível, dois novos conceitos têm contribuído enormemente: embalagens ativas e embalagens inteligentes.

As embalagens inteligentes comunicam uma informação ao consumidor ajudando-o na tomada de decisão no momento da compra, uma vez que monitoram as mudanças ambientais internas e externas às embalagens. Atualmente, os sensores são o que há de mais inovador no campo das embalagens inteligentes. Mais recentemente, estudos que utilizam essas embalagens têm buscado sensores de baixo custo com aplicações específicas, o que se torna necessário buscar novos materiais para sua confecção. Nesse sentido, pesquisas que envolvem polímeros condutores em aplicações como sensores têm despertado inúmeros trabalhos.

Polímeros condutores são, em sua maioria, polímeros que contêm ligações conjugadas em sua cadeia principal e se tornam condutores através de processos de dopagem (adição de ácidos ou bases que dão ao polímero capacidade de perder ou ganhar elétrons por meio de reações de oxidação ou redução). Entre os polímeros condutores, a polianilina (PANI) tem atraído grande interesse para a comunidade científica graças ao seu baixo custo, facilidade de preparo, boa estabilidade ao ambiente e boa condutividade elétrica.

Tendo em vista a crescente necessidade de tecnologias em embalagens, o desenvolvimento de um material que possa ser utilizado em embalagens inteligentes para o setor alimentício vai ao encontro das necessidades dos consumidores (ingestão de alimentos seguros), bem como ao encontro das novas frentes de pesquisas (multidisciplinaridade entre áreas aparentemente desconexas). Além disso, também vai ao encontro das urgentes questões ambientais e socioeconômicas que visam à redução do desperdício de materiais e de alimentos.

A cada dia, amplia-se a consciência sobre a necessidade em se tentar não destruir ainda mais a natureza, seja para a produção alimentícia, seja para a geração de matérias-primas dos diversos segmentos industriais.

Com isso, o desenvolvimento de blendas a partir da mistura de PANI e polímeros biodegradáveis, como a quitosana e o isolado protéico do soro de leite, pode ser

extremamente importante no monitoramento de parâmetros físicos e químicos dos alimentos. Esse processo poderá atuar diretamente na redução do desperdício alimentício e de materiais, sendo que, ao se monitorar esses parâmetros, força-se toda cadeia produtiva a proceder de maneira adequada reduzindo desperdícios oriundos de condutas impróprias.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho foi a síntezar químicamente da PANI, produzir as blendas de PANI e polímeros biodegradáveis em forma de filmes e realizar a caracterização estrutural, morfológica, térmica e elétrica desses materiais.

2.2 Objetivos específicos

- Síntezar e caracterizar da PANI dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA);
- Desenvolver e caracterizar de blendas de PANI e polímeros biodegradáveis (isolado proteico de soro de leite e quitosana);
- Estudar do acréscimo de glutaraldeído (Glut) nos filmes;
- Aprimorar os filmes por meio do acréscimo de glicerol nas blendas condutoras de quitosana e PANI dopada com DBSA.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Embalagens Inteligentes

A embalagem é uma das principais maneiras de preservar os alimentos após sua fabricação, durante o transporte e armazenamento até o consumo. Ela faz com que se tenha uma diminuição da qualidade retardada e também aumenta o *marketing* envolvido no produto. Apesar dessas duas funções citadas, as embalagens possuem quatro funções básicas: proteção, contenção, comunicação e conveniência. Elas protegem os alimentos do ambiente externo; contêm os alimentos em recipientes de formatos e tamanhos diversos, facilitando a logística; comunicam com o cliente através dos textos e logotipos; e, se adequam ao estilo de vida do cliente (pronto para comer, pronto para aquecer, abertura fácil) (AZEREDO et al., 2012; BROCKGREITENS; ABBAS, 2015).

Entregar alimentos seguros e conservados para o consumidor final são os principais objetivos de toda a cadeia da produção e industrialização de alimentos. Para se alcançar esses objetivos, dois novos conceitos têm tido grande contribuição: embalagem ativa e embalagem inteligente (COLES; FREWER, 2013; BROCKGREITENS; ABBAS, 2015).

Embalagens ativas são embalagens que têm por objetivo aumentar o prazo de validade do alimento, ou manter, ou melhorar o estado dos alimentos embalados através da incorporação ou liberação de substâncias para os alimentos ou a partir dos mesmos. Vários sistemas de embalagens ativas já foram relatados na literatura, tais como reguladores de umidade, antioxidantes e dispositivos para controlar ou absorver sabores e odores (AZEREDO et al., 2012; UNIÃO EUROPÉIA, 2004).

Embalagens inteligentes são materiais que controlam o estado dos alimentos embalados ou do ambiente que os envolvem. As embalagens inteligentes facilitam a tomada de decisão graças ao monitoramento das mudanças ambientais internas e externas e comunicam as condições para o consumidor. Como sistemas de embalagens inteligentes, pode-se citar: i) mostrar quando o produto é fresco ou o prazo de validade já tenha expirado; ii) mostrar a temperatura do alimentos usando *thermochromic*, tintas ou indicadores de cozimento de microondas; iii) mostrar o histórico de temperatura do alimento por meio de indicadores de tempo e temperatura; e iv) verificar a eficácia de embalagens ativas (AZEREDO et al., 2012; BANERJEE et al., 2016; UNIÃO EUROPÉIA, 2004).

Em termos práticos, as embalagens inteligentes são fabricadas com a adição de um componente externo à embalagem final como, por exemplo, películas bidimensionais ou

objetos. Os sistemas inteligentes de embalagens utilizam, principalmente, três tecnologias (BROCKGREITENS; ABBAS, 2015; GHAANI et al., 2016; CALLAGHAN; KERRY, 2016):

- Indicadores – proporcionam mais comodidade ou informam aos consumidores sobre a qualidade dos alimentos;
- Suporte de Dados – proporcionam o armazenamento de dados e a rastreabilidade, como por exemplo, códigos de barras e etiquetas de identificação por radiofrequência (RFID);
- Sensores – proporcionam rápida quantificação dos analitos em alimentos.

Os sensores apresentam várias vantagens quando comparados aos métodos tradicionais de detecção (NACHAY, 2007):

- Reciclagem fácil;
- Necessita de menos energia;
- Maior simplicidade;
- Menor custo;
- Maior efetividade;
- Menor tempo para detecção.

Na área de alimentos, os sensores podem ser usados para monitorar o amadurecimento e a qualidade de frutas e para detectar contaminação química e biológica (GOULART; MORAES; MASCARO, 2016; SEZGINTURK et al., 2005; YAM; TAKHISTOV; MILTZ, 2005). Jawaheer et al. (2003) desenvolveram sensores enzimáticos baseados em oxidases e sensíveis à detecção de ácido ascórbico, sacarose e glicose para verificar a qualidade e o estado fisiológico de frutos. Comercialmente, é possível encontrar alguns sensores aplicados a alimentos, como o ToxinGuard™ (ToxinAlert Inc., EUA) que detecta a presença de patógenos ou outros microrganismos contaminantes de alimentos, por exemplo, *Listeria spp.*, *Campylobacter spp.* e *Escherichia coli* O157. Quando os microrganismos detectáveis estão presentes há uma evidente mudança na cor do dispositivo que é um polímero flexível com anticorpos imobilizados em sua estrutura (GHAANI et al., 2016; HAN, 2014).

3.2 Polímeros Condutores

A palavra polímero vem do grego *poli* que significa - muitas, e *mero* que significa - parte, pois esse composto origina-se graças às ligações de várias unidades de pequenas moléculas, chamadas monômeros. Os polímeros são formados, em sua maioria, através de sucessivas reações entre os monômeros que não precisam ser necessariamente da mesma espécie química ou podem ser formados através da policondensação (reação entre dois diferentes monômeros cujos produtos são o polímero desejado e outro composto, geralmente água ou amônia) (PINTO, 2016).

O químico alemão Hermann Staudinger (1881-1963) foi o pioneiro no estudo da química dos polímeros, recebendo o Prêmio Nobel da Química em 1953. Ele descobriu o processo de polimerização laboratorial, o que levou a obtenção de materiais poliméricos sintéticos e esse fenômeno deixou de ser apenas natural. A partir disso, o estudo sobre polímeros tanto os naturais quanto os sintéticos teve grande crescimento. Hoje em dia, é ilimitada a quantidade de bens de consumo que nos rodeiam que tem por base o uso de materiais poliméricos, principalmente nas indústrias de embalagens e de revestimentos. Isso se deve também ao fato de polímeros sintéticos terem conquistado muitos mercados através da substituição de outros materiais como metal, papel e madeira (THAKUR; KESSLER, 2015; PINTO, 2016).

A resistência elétrica dos polímeros pode obedecer a lei de Ohm e aumenta quando cargas condutoras, a exemplo do negro de fumo e das fibras metálicas, são adicionadas aos polímeros. Esse acréscimo gera polímeros com condutividades maiores e eles são classificados como polímeros extrinsecamente condutores (PECs). Tais materiais apresentam baixo custo de produção e condutividade na ordem de 10 S.cm^{-1} , o que possibilitou a aplicação em proteção antiestética de circuitos eletrônicos e blindagem contra radiação eletromagnética. Com o passar do tempo e do avanço das pesquisas com os PECs, foi possível o desenvolvimento de polímeros que conduzem corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras: nascia o que se chama de polímeros intrinsecamente condutores, ou simplesmente, PICs. Os PICs apresentam mudanças significativas nas suas propriedades o que possibilita a aplicação nas mais diversas áreas (TEIXEIRA et al., 2014; ZOPPI; PAOLI, 1993).

Os PIC são formados por uma cadeia principal contendo ligações conjugadas (ligações simples e duplas alternadas). Os elétrons da ligação π apresentam maior mobilidade em relação aos elétrons da ligação σ . O processo de condução está associado à energia de ligação

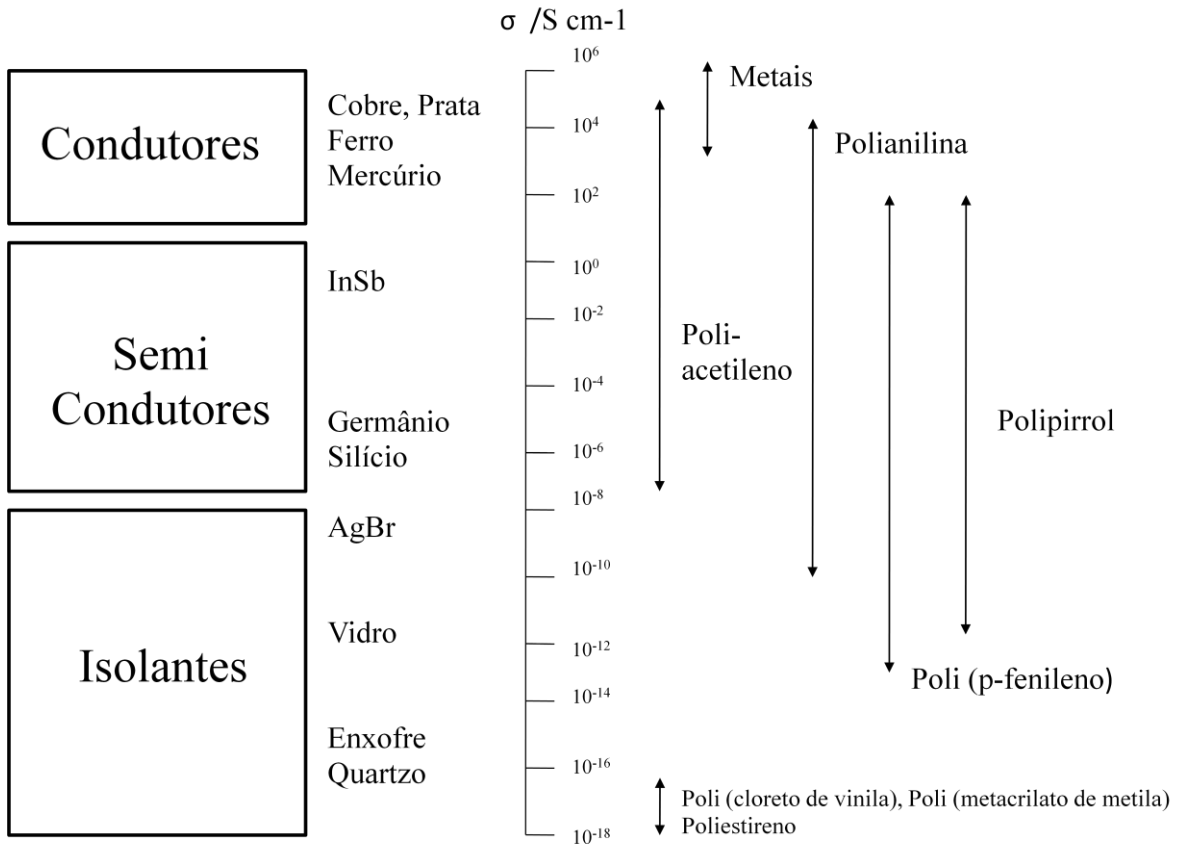
do elétron no orbital. Quando esse elétron é ligante, é necessário fornecer uma energia suficiente para que ele se torne livre e participe da condução eletrônica. Em alguns casos, deve-se fornecer energia igual ou superior a energia de ligação elétron-orbital, o que gera um “*gap*” de energia. Nesse sentido, se for fornecida uma energia inferior à energia de ligação elétron-orbital, esse não se torna disponível para participar da condução elétrica. Tal modelo teórico é o mais utilizado para explicar a condutividade em polímeros condutores, como por exemplo, a condutividade do poliacetileno (TEIXEIRA et al., 2014; ZOPPI; PAOLI, 1993). Para que a condução seja possível, além das ligações conjugadas, é necessário que elétrons sejam adicionados ou removidos pelo processo de dopagem, com consequente formação de vacâncias. Se um elétron se move para a vacância, forma atrás de si uma nova vacância que poderá ser ocupada por um outro elétron mais próximo. Assim, esse movimento de elétrons origina a condução elétrica em polímeros conjugados, que passam a ser chamados de polímeros condutores (MEDEIROS et al., 2012).

A condutividade dos polímeros intrinsecamente condutores se deve não somente ao movimento de elétrons desemparelhados, mas também a portadores de carga devido a dopagem com íons. Para se ter a condutividade sem movimento de elétrons é necessário o transporte de carga por meio de defeitos na cadeia polimérica, originados nas reações de óxido-redução. Exemplos de polímeros condutores que apresentam esse comportamento são o polipirrol e a polianilina (MEDEIROS et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2013).

Em esquema proposto por Chiacchio (2004) (Figura 1), é possível comparar a condutividade dos polímeros a metais, semicondutores e isolantes inorgânicos.

O diferencial dos PICs é a possibilidade de passarem reversivelmente do estado oxidante-condutor para o estado reduzido-isolante, alterando-se suas propriedades (ZOPPI; PAOLI, 1993).

Figura 1 - Faixas de condutividade elétrica de diversos materiais à temperatura ambiente em comparação com os polímeros condutores.



Fonte: CHIACCHIO (2004).

3.3 Polianilina (PANI)

Mesmo sendo conhecida desde 1834, apenas em 1862 a polianilina (PANI) foi relatada pela primeira vez na literatura científica. Sua primeira aplicação foi provavelmente para tingir algodão. Nas décadas de 1950 a 1970, estudos foram feitos de modo a permitir a descrição dos efeitos de ácidos nas propriedades eletroquímicas e na condutividade da PANI na sua forma esmeraldina. Na década de 1980, foram reconhecidas as propriedades condutoras das PANIs. Isso permitiu avanços nas pesquisas utilizando esse polímero, que foi o primeiro a ter aplicações comerciais (MEDEIROS et al., 2012; OLIVEIRA, E. et al., 2013; SOUZA, 2015).

PANI teve sua utilização mais expandida quando comparada a outros polímeros condutores, pois apresenta alta estabilidade ambiental, baixo custo da anilina (seu monômero), alto rendimento reacional, fácil síntese, modificação das propriedades mecânicas, eletromagnéticas e solubilidade em função de ácido dopante, além de propriedades

adsorventes. Tais ácidos apresentam, além de funções dopantes, possuem funções compatibilizantes, aumentando a afinidade com outras matrizes poliméricas e melhorando a solubilidade desse polímero em solventes orgânicos (MATTOSO, 1996; COSTA; SOUZA, 2014; ZHOU et al, 2013; SOUZA, 2015).

PANI apresenta sua forma condutora apenas em estados não completamente oxidados e reduzidos (sal e base esmeraldina), e protonados (sal esmeraldina). Essa situação ocorre quando a polianilina sofre dopagem por protonação. Outros tipos de dopagem podem ocorrer como, por exemplo, dopagem por agentes oxidantes como o iodo, contudo geram uma condutividade inferior quando comparada a condutividade por protonação (MEDEIROS et al., 2012; SOUZA, 2015).

Os três estados mais importantes de oxidação da PANI são: leucoesmeraldina, esmeraldina (base e sal), e pernigranilina. Conforme exposto na tabela 1.

Tabela 1- Principais características das diferentes formas estruturais da PANI.

Estado de Oxidação	Estrutura	Cor	Característica
Leucoesmeraldina		Amarelo	Isolante completamente Reduzida
Sal Esmeraldina		Verde	Condutora parcialmente oxidada
Base Esmeraldina		Azul	Condutora parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura	Isolante completamente oxidada

Fonte: Souza, 2015.

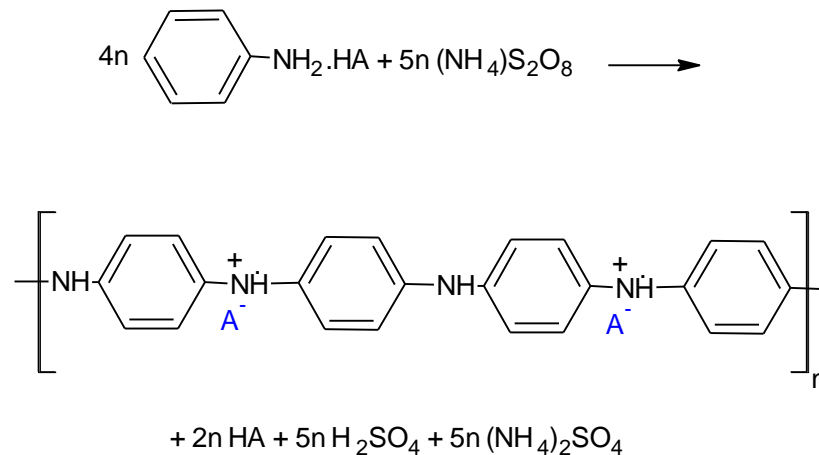
A síntese da PANI pode ser realizada por via química ou via eletroquímica. Nesta última são necessários catalisador e agente oxidante. O polímero é obtido na forma de filmes finos depositados diretamente em superfícies inertes. A síntese química ocorre por oxidação originando a PANI em forma de pó com alto peso molecular, pureza elevada e baixa orientação molecular. Além disso, PANI obtida por via química pode já ser dopada durante a polimerização. A escolha de qual via de síntese a ser usada depende da aplicação. Dessa

maneira, a via eletroquímica apresenta a limitação da área dos eletrodos usados, enquanto que a via química é recomendada quando se necessita de grande quantidade de polímero (ALHARTOMY, 2015; WANG et al., 2015).

Na síntese por via química, uma grande variedade de agentes oxidantes podem ser utilizados: persulfato de amônia (APS - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), dicromato de potássio, iodato de potássio, sulfato cérico, vanadato de sódio, ferricianeto de potássio, peróxido de nitrogênio e, peróxido de benzoíla. APS é o agente oxidante mais utilizado graças a sua alta solubilidade em água elevando o rendimento na reação de síntese. Outro ponto que justifica a grande utilização do APS é que os produtos de sua redução são de baixa toxicidade e de fácil tratamento.

Na Figura 2 mostra um esquema de síntese de polianilina por via química utilizando um ácido genérico (HA) e o APS (MATTOSO, 1996; SOUSA et al., 2003).

Figura 2 - Oxidação da anilina com APS produzindo polianilina dopada com um ácido genérico HA.



Fonte: SOUSA et al. (2003).

Os ácidos mais utilizados na síntese química são os ácidos funcionalizados (canforssulfônico – CSA e dodecilbenzenosulfônico – DBSA), os ácidos inorgânicos (ácido fosfórico, ácido perclórico, ácido clorídrico, ácido sulfúrico) e poliácidos como o poli-vinil-sulfônico e o poli-estireno-sulfônico (MATTOSO, 1996).

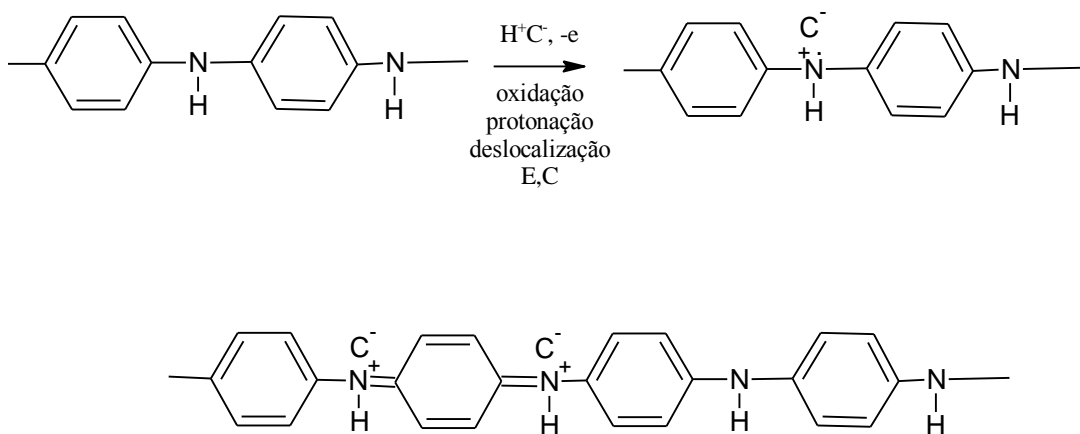
Magalhães et al. (2011) ao estudarem PANI dopada com diferentes ácidos e em diferentes condições, observaram que tal polímero quando dopado com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) apresentava valores de condutividade maiores mesmo quando comparados

à dopagem com ácido clorídrico, chegando a valores de $12,78 \times 10^{-3}$ S/cm. Além disso, o mesmo estudo mostrou que a PANI dopada com DBSA é eficiente para aplicação em sensores.

A primeira etapa de polimerização envolve a oxidação da anilina formando o cátion radical. As etapas posteriores envolvem o acoplamento desse cátion e dependem do pH (SANTANA, 2012).

A dopagem da PANI é do tipo não redox por meio de protonação, sendo que a forma base esmeraldina foi o primeiro exemplo de polímero orgânico sintetizado por esse método (essa dopagem está representada na Figura 3) (SOUZA, 2015; PINTO, 2016).

Figura 3 - Dopagem da PANI.



Fonte: MEDEIROS et al. (2012).

Fatores como a temperatura, massa molar, umidade, grau de cristalinidade, contra-íons, nível de dopagem, grupos funcionais substituintes e configurações das cadeias poliméricas afetam a condutividade da PANI. De maneira resumida, o aumento da massa molar, umidade, graus de cristalinidade, temperatura, grau de estiramento e nível de dopagem, leva ao aumento da condutividade (SOUZA, 2015; PINTO, 2016).

3.4 Polímeros Biodegradáveis

Com o estilo de vida adotado pela população mundial, tem-se uma elevada utilização de materiais plásticos ou polímeros não biodegradáveis, acarretando um volume enorme de resíduos e que, com o passar do tempo, se acumulam nos lixões e aterros sanitários gerando problemas ambientais. Tanto a indústria quanto a academia têm buscado desenvolver alternativas para a diminuição do lixo gerado devido ao uso de polímeros não biodegradáveis. Dentre essas alternativas, há a reciclagem e o reaproveitamento. Somente essas ações não são suficientes, o que leva à necessidade de estudo e desenvolvimento de novos materiais que são conhecidos como polímeros biodegradáveis, polímeros verdes e biopolímeros. (DEHGHANI; HOSSEINI; REGENSTEIN, 2018; NAIR; LAURENCIN, 2007).

Polímeros biodegradáveis são materiais cuja degradação resulta em água, dióxido de carbono e biomassa graças à ação de microrganismos e enzimas, conforme a “*American Standard for Testing and Methods*” (ASTM-D-833) (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Tais polímeros podem ser obtidos diretamente de fontes naturais renováveis, tais como a cana-de-açúcar, a celulose e o milho; podem ser sintetizados por microrganismos, como o polihidroxibutirato (PHB); podem ser obtidos de fonte animal, como a quitina e a quitosana; ou ainda podem ser obtidos do petróleo, como é o caso da policaprolactona (PLC) (AVÉROUS; POLLET, 2012; BRITO et al., 2011).

Dentre os polímeros biodegradáveis, os que são obtidos de fontes renováveis são que concentram a maior parte da atenção, uma vez que apresentam balanço positivo de carbono e causam menor impacto ambiental (BRITO et al., 2011).

3.4.1 Isolado Proteico do Soro de Leite

Segundo o MAPA (Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento), através da Portaria de número 53/2013, soro de leite é “o líquido obtido a partir da coagulação do leite destinado à fabricação de queijos, caseína ou produtos lácteos similares” (BRASIL, 2013, p. 6). Dentre os nutrientes presentes no soro do leite, destacam-se as proteínas que compreendem cerca de 20% de sua composição. A proteína mais amplamente distribuída no soro de leite é a β -lactoglobulina, ocupando entre 50% e 60% do soro. O restante do soro é composto por α -lactalbumina, albumina de soro bovino, imunoglobulinas e polipéptidos (CINELLI et al., 2016).

Cada quilograma de queijo fabricado produz, em média, nove (9) quilogramas de soro de leite que há muitos anos vêm sendo descartado de maneira inadequada em esgoto, mares e rios, gerando um enorme problema ambiental, pois o soro do leite necessita de uma demanda química de oxigênio (DBO) 100 vezes maior do que a DBO do esgoto doméstico (CINELLI et al., 2016; ZACARCHENCO et al., 2013).

Atualmente, algumas alternativas estão sendo desenvolvidas pela indústria de alimentos a fim de minimizar o descarte do soro de leite, uma vez que essas alternativas visam o aproveitamento desse resíduo. Com isso, ocorreu a criação de subprodutos como as bebidas lácteas, o soro de leite em pó, o doce de leite, o sorvete, o isolado proteico de soro de leite (IPS) e o concentrado proteico de soro de leite. Estes dois últimos são obtidos pela concentração do soro de leite através de filtração e diferem entre si pelo teor de lactose e proteínas presentes. O concentrado proteico de soro de leite possui teor de proteína entre 35% e 80% enquanto que o IPS possui mais que 90% em teor de proteína (CARVALHO, 2018; GIROTO; PAWLOWSKY, 2001).

Filmes tendo por base o IPS apresentam boas barreiras a aromas e ao gás oxigênio. Contudo, demonstram ter baixas propriedades mecânicas, o que faz necessária a utilização de plastificantes, como o glicerol, que aumentam a extensibilidade do filme ao reduzir a fragilidade dos mesmos (CARVALHO, 2018; SILVA et al., 2016) ou a utilização de nanopartículas como as de montmorilonita (AZEVEDO et al., 2015a; AZEVEDO et al., 2015b).

As proteínas de soro de leite possuem caráter anfifílico o que permite a interação das mesmas com diferentes moléculas, tornando possível modificar suas propriedades funcionais. A desnaturação protéica, oriunda do tratamento térmico necessário para a síntese de filmes de IPS, abre a estrutura globular da proteína e expõe grupos hidrofóbicos e sulfidrílicos que podem interagir com grupos de outras moléculas formando ligações covalentes (SCHMID et al., 2016; SILVA et al., 2016).

3.4.2 Quitosana

A quitosana é um polímero biodegradável catiônico produzido pela desacetilação da quitina presente em insetos e em cascas de crustáceos. É o segundo polímero natural mais abundante na natureza, além de ser insolúvel em água. Não é tóxica, é biodegradável, biocompatível, insolúvel em soluções neutras e alcalinas e possui ação antimicrobiana. Pode ser utilizada como agente encapsulante para sistemas de liberação controlada, agente

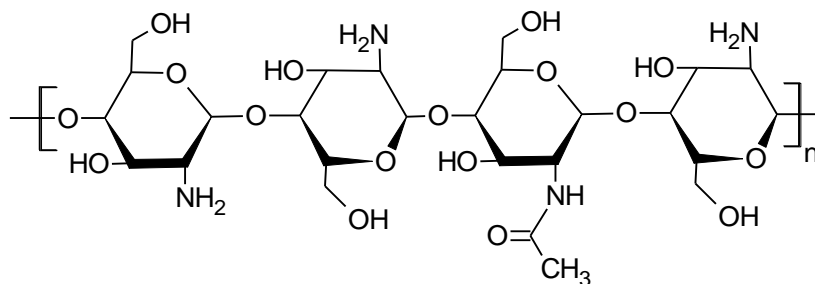
antimicrobiano, agente quelante em tratamento de água e como biopolímero em função da propriedade de formar filmes (ALOUÍ et al., 2014).

Todavia, a aplicação da quitosana pode ser limitada devido a sua insolubilidade em água e pH neutro. Outro ponto a ser considerado é o grau de desacetilação, uma vez que a ação antimicrobiana é diretamente proporcional ao mesmo (NAIR; SAXENA; KAUR, 2018; PAGLIARULO et al., 2016).

O peso molecular e o grau de desacetilação são fatores que influenciam na viscosidade e solubilidade da quitosana. Dependendo da fonte, ela tem peso molecular de 5.000 a 1.000.000 g/mol e graus de desacetilação de 2% a 80%. Ela se apresenta na forma semi-cristalina quando em estado sólido (AVÉROUS; POLLET, 2012).

A estrutura química desse polímero é formada por cadeia de N-acetil-D-glucosamina (unidade acetilada) e D-glucosamina (unidade desacetilada) ligadas por ligações β 1-4, conforme pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura da molécula de quitosana.



Fonte: Adaptado de AVÉROUS; POLLET, 2012.

Filmes tendo por base a quitosana possuem natureza hidrofílica, o que leva a alta permeabilidade ao vapor de água, boas propriedades de barreira ao dióxido de carbono e propriedades intermediárias de barreira ao oxigênio. Ao mesmo tempo tais características limitam o seu uso. Essas limitações podem ser contornadas adicionando aditivos hidrófobos à matriz polimérica como, por exemplo, agentes tensoativos, lipídeos e ácidos graxos (DIAS et al, 2014; VALENCIA-SULLCA et al., 2018).

Para tornar a quitosana um polímero competitivo quando comparado aos polímeros tradicionais, precisa-se melhorar suas propriedades, sejam elas mecânica, térmicas ou de barreira e diminuir seu custo. Algumas estratégias vêm sendo desenvolvidas, como é o caso

das blendas poliméricas e da adição de plastificantes (principalmente o glicerol), aumentando-se a flexibilidade do produto final, ou da adição de material de reforço a exemplo das nanopartículas (BONILLA et al., 2014; DIAS et al., 2014; DIMA et al., 2016).

3.5 Blendas Poliméricas

Entende-se por blendas poliméricas os sistemas decorrentes da mistura de dois ou mais polímeros ou copolímeros a fim de conseguir certas propriedades desejadas. Passador, Pessan e Rodolfo Junior (2006) designam como blendas a mistura de dois ou mais componentes, na qual há concentração acima de 2% em massa do segundo componente. Esse tipo de mistura é uma alternativa para se conseguir materiais poliméricos com propriedades naturalmente não encontradas em um único polímero (LUNA et al., 2015a; RANI-BORGES et al., 2016).

As blendas poliméricas apresentam as seguintes vantagens que vêm justificando o crescente interesse por esses materiais:

- Baixo custo quando comparado ao custo necessário para o desenvolvimento de um novo polímero;
- Reciclagem muitas vezes é possível em escala industrial;
- Possibilidade de ajustar a composição da blenda à necessidade do cliente;
- Capacidade de combinação de diferentes propriedades a fim de obter melhores propriedades térmicas, mecânicas e químicas (FERNANDES et al., 2012).

As blendas podem ser obtidas por *casting* ou por extrusão. O processo de *casting* consiste em preparar uma solução na qual há a dissolução dos polímeros com posterior aplicação da mesma em uma superfície seguida de evaporação do solvente em temperatura ambiente, em estufa ou ainda sob vácuo. É uma técnica comum em escala laboratorial devido à baixa produtividade e ao elevado custo envolvido no processo de evaporação. O processo de extrusão consiste em uma mistura mecânica na qual se emprega o aquecimento e o cisalhamento. Esse processo é o mais utilizado em escala industrial, pois permite a produção de filmes em larga escala e é economicamente mais viável quando comparado ao processo de *casting* (LUNA et al., 2015a; LUNA et al., 2015b).

As blendas possuem algumas formas de classificação sendo que uma delas é segundo a transição vítrea e miscibilidade, obtendo as seguintes possibilidades:

- Blendas completamente miscíveis – há variação negativa da entalpia da mistura e apresentam apenas uma transição vítrea. Exemplo: PET/PBT (poli(tereftalato de etileno) com poli(tereftalato de butileno));
- Blendas parcialmente miscíveis – ocorre a solubilização parcial de um componente no outro, formando duas fases e apresentam duas temperaturas de transição vítrea, contudo os valores de transição vítrea não coincidem com os valores das substâncias puras que compõem as blendas. Exemplo: PC/ABS (policarbonato com poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno));
- Blendas imiscíveis – há uma interface bem definida entre os diferentes domínios poliméricos e cada domínio apresenta morfologias diferentes. Observa-se que as temperaturas de transição vítreas são mantidas as mesmas em relação aos seus componentes puros. Exemplo: PE/Naylon (polietileno com e poliamida-6) (CASSU; FELISBERTI, 2005; BASSANI et al., 2005; RIO GRANDE DO SUL, 2017).

A miscibilidade pode ser entendida como a capacidade da mistura em formar uma única fase sob determinada composição e condições de temperatura e pressão. Ela também está relacionada com a interação dos processos de degradação dos componentes das blendas poliméricas (RIO GRANDE DO SUL, 2017).

3.5.1 Blendas de Isolado Proteico de Soro de Leite e Polianilina

Os estudos sobre interações entre PANI e IPS, em sua maioria, descrevem sensores que foram desenvolvidos para detectar a presença de uréia no leite, pois tal fato é sinal de que o leite foi fraudado. (SHA; KOMORI; BADHULIKA, 2017; DAS; SARKAR, 2016, RAMESH et al., 2015; SHA; KOMORI; BADHULIKA, 2017).

Wu et al. (2013) desenvolveram imunossensor eletroquímico de PANI para detecção de enterotoxina B estafilocócica no leite. Scagion et al. (2016) desenvolveram uma língua eletrônica baseada em microeletrodos interdigitados de ouro modificados com nanofibras de poliamida-6 / PANI para detecção de tetraciclina em amostras de leite. Já Rao et al. (2017) estudaram um novo sensor eletroquímico baseado na técnica de impressão molecular de eletrodo de carbono vítreo modificado por filtros de ouro e PANI para determinação de melamina em leite e outros alimentos. Além disso, alguns estudos demonstram que a PANI é eficiente na imobilização e na extração da lactoperoxidase de leite bovino (JAFARY et al.,

2012; JAFARY; KASHANIAN; SHARIEAT, 2013). Contudo há ausência de estudos sobre blendas IPS-PANI.

3.5.2 Blendas de Quitosana e Polianilina

Entre os polímeros já testados nas misturas com a PANI, há o polietileno, a resina de epóxi, o poli (cloreto de vinilo) e o poliestireno (THANPITCHA et al., 2006). Mais recentemente, foi estudado a formulação de blendas de celulose e PANI (MUSTAPHA et al., 2016), além de misturas de quitosana e PANI (KIM et al., 2006; THANPITCHA et al., 2006).

A quitosana na forma de hidrogel apresenta uma variedade de aplicações graças a sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, alta resistência mecânica e não toxicidade (RAO; RAMAPRASAD, 2007). Dentre as aplicações, pode-se citar: cicatrização de feridas, sistema de administração de fármacos, tratamento de águas residuais e embalagens para alimentos (THANPITCHA et al., 2006).

As blendas quitosana/PANI apresentam inúmeras variações que são dependentes do tipo de ácido dopante utilizado, da forma como a PANI foi sintetizada (diretamente sobre a quitosana ou separadamente e posteriormente misturados), do solvente utilizado para solubilizar os polímeros e dos níveis de condutividade obtidos. Esses últimos variam conforme o dopante escolhido bem como com a quantidade empregada do mesmo. Contudo, independente de como ocorreu a formação das blendas, observa-se que há uma diminuição na condutividade quando comparada com a PANI pura além de uma perda nas propriedades mecânicas quando se compara com filmes de quitosana sem a presença de PANI. Além disso, também se observa que as blendas apresentam melhores condutividades quando preparadas em meio ácido, uma vez que a PANI possui melhores condutividades quando dopada com ácidos (KIM et al., 2006; RAMAPRASAD; RAO, 2017; THANPITCHA et al., 2006; THANPITCHA et al., 2010).

Pesquisas utilizando as blendas quitosana/PANI na área de alimentos têm se concentrado no desenvolvimento de métodos de identificação da qualidade dos alimentos através, por meio da determinação do frescor, da deterioração microbiana e das deteriorações geradas pelo oxigênio e pelo calor (MUSTAPHA et al., 2016).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como não é possível imaginar o mundo atual sem a utilização das embalagens, elas passaram a constituir o sistema econômico vigente. As embalagens possuem múltiplas e fundamentais funções na indústria de alimentos e, além de conter, proteger e conservar o alimento, mantêm a segurança e a qualidade ao atuarem como barreira física, química e microbiológica. Na medida em que cumprem essas funções, elas também contribuem para a diminuição do desperdício dos alimentos.

A grande maioria das embalagens para alimentos são fabricadas com materiais plásticos ou polímeros de fonte petroquímica o que leva a problemas socioeconômicos (escassez e aumento do preço do petróleo) e ambientais (geração e acúmulo de resíduos sólidos de difícil decomposição). Quando um alimento é desperdiçado ou perdido, todos os recursos que foram despendidos na cadeia de abastecimento também são perdidos.

Em resposta a essa preocupante situação, tanto a academia quanto a indústria tem desenvolvido novas tecnologias aplicadas às embalagens (embalagens biodegradáveis, embalagens ativas e embalagens inteligentes) que oferecem benefícios com redução dos impactos negativos ao meio ambiente e com melhorias na segurança e qualidade dos alimentos.

Dessa maneira, o presente trabalho apresenta relevância uma vez que faz uso de tecnologias atuais de monitoramento de alimentos bem como das condições ambientais que os envolvem e possui a preocupação de utilizar materiais biodegradáveis, ou seja, que não afetam tanto o meio ambiente quando descartadas quando comparadas às embalagens tradicionais.

REFERÊNCIAS

- ALHARTOMY, Omar. Humidity sensing properties of surface modified polyaniline ZnO nanocomposites. **Sensor Review**, [s.l.], v. 35, n. 4, p.366-373, 21 set. 2015. Emerald. <http://dx.doi.org/10.1108/sr-01-2015-0024>.
- ALOUI, Hajer et al. Alginate coatings containing grapefruit essential oil or grapefruit seed extract for grapes preservation. **International Journal Of Food Science & Technology**, [s.l.], v. 49, n. 4, p.952-959, 6 nov. 2013. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/ijfs.12387>.
- AVÉROUS, Luc; POLLET, Eric. Biodegradable Polymers. **Environmental Silicate Nanobiocomposites**, [s.l.], p.13-39, 2012. Springer London. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2_2.
- AZEVEDO, Viviane Machado et al. Development of whey protein isolate bio-nanocomposites: Effect of montmorillonite and citric acid on structural, thermal, morphological and mechanical properties. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 48, p.179-188, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.02.014>.
- AZEVEDO, Viviane Machado et al. Whey protein isolate biodegradable films: Influence of the citric acid and montmorillonite clay nanoparticles on the physical properties. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 43, p.252-258, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.05.027>.
- AZEREDO, Henriette Monteiro Cordeiro de et al. Aplicação da nanotecnologia em embalagens de alimentos. In: AZEREDO, Henriette Monteiro Cordeiro de. **Fundamentos de Estabilidade de Alimentos**. 2. ed. Brasília: Embrapa, 2012. Cap. 9. p. 287-326. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/77697/1/CLV12015.pdf>>. Acesso em: 11 out. 2016.
- BANERJEE, Swagata et al. High throughput non-destructive assessment of quality and safety of packaged food products using phosphorescent oxygen sensors. **Trends In Food Science & Technology**, [s.l.], v. 50, p.85-102, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2016.01.021>.
- BASSANI, Adriane et al. Evolução da morfologia de fases de blendas PA6/AES em extrusora de dupla rosca e moldagem por injeção. **Polímeros**, [s.l.], v. 15, n. 3, p.176-185, jul. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282005000300007>.
- BONILLA, Jeannine et al. Effect of Chitosan Essential Oil Films on the Storage-Keeping Quality of Pork Meat Products. **Food And Bioprocess Technology**, [s.l.], v. 7, n. 8, p.2443-2450, 16 maio 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-014-1329-3>.
- BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Portaria nº 53**, de 10 abril de 2013. Cria o regulamento técnico de identidade e qualidade de soro de leite. Brasília, 2013. Disponível em: <<http://www.terraaviva.com.br/cliq/minutes.html>>. Acesso em: 21 nov. 2017.

BRITO, Gustavo de Figueiredo et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 6, n. 2, p.127-139, 2011. ISSN 1809-8797.

BROCKGREITENS, John; ABBAS, Abdennour. Responsive Food Packaging: Recent Progress and Technological Prospects. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, [s.l.], v. 15, n. 1, p.3-15, 21 out. 2015. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/1541-4337.12174>.

CALLAGHAN, Karen A.M. O'; KERRY, Joseph Patrick. Consumer attitudes towards the application of smart packaging technologies to cheese products. **Food Packaging And Shelf Life**, [s.l.], v. 9, p.1-9, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.05.001>.

CARVALHO, Raissa Alvarenga et al. Bio-nanocomposites for food packaging applications: effect of cellulose nanofibers on morphological, mechanical, optical and barrier properties. **Polymer International**, [s.l.], p.01-10, 22 jan. 2018. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.5518>.

CASSU, Silvana Navarro; FELISBERTI, Maria Isabel. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, [s.l.], v. 28, n. 2, p.255-263, mar. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000200017>.

CHIACCHIO, Rogério Siqueira. **Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor**. 2004. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000317590>>. Acesso em: 13 out. 2016.

CINELLI, Patrizia et al. Recyclability of PET/WPI/PE Multilayer Films by Removal of Whey Protein Isolate-Based Coatings with Enzymatic Detergents. **Materials**, [s.l.], v. 9, n. 6, p.473-480, 14 jun. 2016. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma9060473>.

COLES, David; FREWER, Lynn Jayne. Nanotechnology applied to European food production—a review of ethical and regulatory issues. **Trends In Food Science & Technology**, [s.l.], v. 34, n. 1, p.32-43, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2013.08.006>.

COSTA, Renata Cerruti da; SOUZA, Fernando Gomes de. Preparo de nanocompósitos maghemita e polianilina assistido por ultrassom. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 24, n. 2, p.243-249, 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.035>.

DAS, Joyati; SARKAR, Priyabrata. Enzymatic electrochemical biosensor for urea with a polyaniline grafted conducting hydrogel composite modified electrode. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 6, n. 95, p.92520-92533, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra12159d>.

DIAS, Marali Vilela et al. Development of chitosan/montmorillonite nanocomposites with encapsulated α -tocopherol. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 165, p.323-329, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.120>.

DIMA, Cristian et al. The kinetics of the swelling process and the release mechanisms of *Coriandrum sativum* L. essential oil from chitosan/alginate/inulin microcapsules. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 195, p.39-48, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.044>.

DEHGHANI, Samira; HOSSEINI, Seyed Vali; REGENSTEIN, Joe M. Edible films and coatings in seafood preservation: A review. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 240, p.505-513, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.034>.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, [s.l.], v. 29, n. 4, p.811-816, jul. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422006000400031>.

FERNANDES, Laércio Lima et al. Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto. **Polímeros**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.61-68, 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282012005000013>.

GHAANI, Masoud. et al. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector. **Trends in Food Science & Technology**, [s.l.], v. 51, p.1-11, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2016.02.008>.

GIROTO, J. M.; PAWLOWSKY, U. O soro de leite e as alternativas para o seu beneficiamento. **Brasil Alimentos**, São Paulo, n. 10, p. 43-46, set./out. 2001.

GOULART, Lorena Athie; MORAES, Fernando Cruz de; MASCARO, Lucia Helena. Influence of the different carbon nanotubes on the development of electrochemical sensors for bisphenol A. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 58, p.768-773, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.073>.

HAN, Jung H.. A Review of Food Packaging Technologies and Innovations. **Innovations In Food Packaging**, [s.l.], p.3-12, 2014. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-394601-0.00001-1>

JAFARY, Fariba et al. Stability improvement of immobilized lactoperoxidase using polyaniline polymer. **Molecular Biology Reports**, [s.l.], v. 39, n. 12, p.10407-10412, 10 out. 2012. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11033-012-1919-y>.

JAFARY, Fariba; KASHANIAN, Soheila; SHARIEAT, SeyedZiyaedinSamsam. Purification, Immobilization, and Characterization of Bovine Lactoperoxidase. **International Journal Of Food Properties**, [s.l.], v. 16, n. 4, p.905-916, 19 maio 2013. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10942912.2011.566400>.

JAWAHEER, Shobha et al. Development of a common biosensor format for an enzyme based biosensor array to monitor fruit quality. **Biosensors and Bioelectronics**, [s.l.], v. 18, n. 12, p.1429-1437, out. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0956-5663\(03\)00073-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0956-5663(03)00073-3).

KIM, Seon Jeong et al. Self-Oscillatory Actuation at Constant DC Voltage with pH-Sensitive Chitosan/Polyaniline Hydrogel Blend. **Chemistry Of Materials**, [s.l.], v. 18, n. 24, p.5805-5809, nov. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cm060988h>.

LUNA, Carlos Bruno Barreto et al. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, [s.l.], v. 36, n. 1, p.67-80, 19 maio 2015. Universidade Estadual de Londrina. <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0375.2015v36n1p67>.

LUNA, Carlos Bruno Barreto et al. Influência da Sequência de Mistura nas Propriedades de Blendas de PS/SBRR Compatibilizada com SBS. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [s.l.], v. 12, n. 1, p.3-11, 2015. Editora Cubo Multimídia. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.0768>.

MAGALHÃES, Gleice S. L. et al. Síntese e Caracterização de Polianilina para Construção de Biossensor Eletroquímico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11., 2011, Campos do Jordão, SP. **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Campos do Jordão: Cbpol, 2011., p. 2560 - 2565. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/074/43074689.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2017.

MATTOSO, Luis Henrique Capparelli. Polianilina: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**. São Carlos, SP. Brasil. v.19, n.4, p.388-399, 1996.

MEDEIROS, Eliton Souto et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores.: Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 2, n. 7, p.62-77, 2012. ISSN 1809-8797.

MUSTAPHA, Nooranis et al. Characterization of HEC/PANI Film as a Potential Electroactive Packaging with pH Sensor. **SainsMalaysiana**, Malaysia, v. 7, n. 45, p.1169-1176, 2016.

NACHAY, K. Analyzing nanotechnology. **Food Technology**, Chicago, v. 61, n. 1, p. 34-36, 2007.

NAIR, Lakshmi S.; LAURENCIN, Cato T.. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 32, n. 8-9, p.762-798, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>.

NAIR, M. Sneha; SAXENA, Alok; KAUR, Charanjit. Effect of chitosan and alginate based coatings enriched with pomegranate peel extract to extend the postharvest quality of guava (*Psidiumguajava* L.). **Food Chemistry**, [s.l.], v. 240, p.245-252, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.122>.

OLIVEIRA, Juliano Elvis et al. Uso de polímeros condutores em sensores: Parte 3: Biossensores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 1, n. 8, p.1-11, 2013. ISSN 1809-8797.

PAGLIARULO, Caterina et al. Preservation of Strawberries with an Antifungal Edible Coating Using Peony Extracts in Chitosan. **Food And Bioprocess Technology**, [s.l.], v. 9, n. 11, p.1951-1960, 1 ago. 2016. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-016-1779-x>.

PASSADOR, Fábio R.; PESSAN, Luiz A.; RODOLFO JUNIOR, Antonio. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros**, [s.l.], v. 16, n. 3, p.174-181, 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282006000300005>.

PINTO, Michelle Ayres de Campos. **Estudo da Utilização de Filmes Automontados de Polianilina e Nanotubos de Carbono em Sensores para Detecção de Fenóis**. 91f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP, Campus de Sorocaba, 2016.

RAMAPRASAD, A. T.; RAO, Vijayalakshmi. Morphology and Miscibility of Chitin-Polyaniline Blend. **Current Science**, [s.l.], v. 112, n. 12, p.2415-2423, 25 jun. 2017. Current Science Association. <http://dx.doi.org/10.18520/cs/v112/i12/2415-2423>.

RAMESH, Rajendran et al. Potentiometric biosensor for determination of urea in milk using immobilized *Arthrobactercreatinolyticus* urease. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 49, p.786-792, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.048>.

RANI-BORGES, Barbara et al. Biodegradation of additive PHBV/PP-co-PE films buried in soil. **Polímeros**, [s.l.], v. 26, n. 2, p.161-167, jun. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2127>.

RAO, Hanbing et al. A novel electrochemical sensor based on Au@PANI composites film modified glassy carbon electrode binding molecular imprinting technique for the determination of melamine. **Biosensors And Bioelectronics**, [s.l.], v. 87, p.1029-1035, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2016.09.074>.

RAO, Vijayalakshmi; RAMAPRASAD, A. T.. Optical and conductivity studies of Pseudo-doped chitin-polyaniline blend. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 106, n. 1, p.309-313, 2007. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/app.26068>.

RIO GRANDE DO SUL. UFRGS. . **Degradação e Estabilização de Polímeros: Blendas**. 2017. Disponível em: <[https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/degradacao_estabilizacao/41 Blendas.html](https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/degradacao_estabilizacao/41_Blendas.html)>. Acesso em: 31 out. 2017.

SANTANA, Anderson Tomas de. **Polímeros Condutores: Estudos e Utilização de Polímeros Condutores**. 2012. 34 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Polímeros, Universidade Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <<http://www.uezo.rj.gov.br/tccs/capi/anderson-tomas-santana.pdf>>. Acesso em: 29 out. 2017.

SCAGION, Vanessa Priscila et al. An electronic tongue based on conducting electrospun nanofibers for detecting tetracycline in milk samples. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 6, n. 105, p.103740-103746, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra21326j>.

SCHMID, Markus et al. Effect of Potato Pulp Filler on the Mechanical Properties and Water Vapor Transmission Rate of Thermoplastic WPI/PBS Blends. **Polymer-plastics Technology And Engineering**, [s.l.], Vol. 55, Iss. 5, p. 510-517, nov .2016. <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1098690>.

SEZGINTÜRK, Mustafa Kemal; GOKTUG, Tüge.; DINÇKAYA, Erhan. A biosensor based on catalase for determination of highly toxic chemical azide in fruit juices. **Biosensors And Bioelectronics**, [s.l.], v. 21, n. 4, p.684-688, out. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2005.01.007>.

SHA, Rinky; KOMORI, Kikuo; BADHULIKA, Sushmee. Graphene–Polyaniline composite based ultra-sensitive electrochemical sensor for non-enzymatic detection of urea. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 233, p.44-51, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.043>.

SILVA, Keila de Souza et al. Synergistic interactions of locust bean gum with whey proteins: Effect on physicochemical and microstructural properties of whey protein-based films. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 54, p.179-188, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.09.028>.

SOUSA, Rafael Arromba de et al. Tratamento dos Resíduos Gerados na Síntese de Polianilina em Escala Pré-Piloto. **Química Nova**, Campinas, v. 26, n. 6, p.938-942, 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422003000600027>.

SOUZA, Nayanne Oliveira. **Aplicação da Polianilina Dopada com Ácido Cítrico na Fotodegradação do Corante Azul de Metileno Em Meio Aquoso**. 01. 44 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharel em Química Industrial, Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2015.

THANPITCHA, Tuspon et al. Preparation and characterization of polyaniline/chitosan blend film. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 64, n. 4, p.560-568, jun. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.11.026>.

THANPITCHA, Tuspon et al. Fabrication and properties of solution-cast polyaniline/carboxymethylchitin blend films. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], p.1627-1634, 2010. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/app.31494>.

THAKUR, Vijay Kumar; KESSLER, Michael R.. Self-healing polymer nanocomposite materials: A review. **Polymer**, [s.l.], v. 69, p.369-383, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.04.086>.

TEIXEIRA, Ana O. et al. **Polímeros Condutores: Polipirrole**. Porto - Portugal: Faculdade de Engenharia - Universidade do Porto, 2014. 28 p. Disponível em: <https://paginas.fe.up.pt/~projfeup/submit_13_14/uploads/relat_MIEQ05.pdf>. Acesso em: 29 out. 2017.

UNIÃO EUROPÉIA. COMISSÃO EUROPÉIA. Materials and articles intended to come into contact with food. 2004. Commission Regulation (EC) No 1935/2004 of 27 October 2004. **Official Journal of the European Union**. 2004.

VALENCIA-SULLCA, Cristina et al. Thermoplastic cassava starch-chitosan bilayer films containing essential oils. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 75, p.107-115, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.09.008>.

ZACARCHENCO, Patrícia Blumer et al. Tecnologias para industrialização do soro de leite. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DO LEITE, 12.; WORKSHOP DE POLÍTICAS PÚBLICAS, 12.; SIMPÓSIO DE SUSTENTABILIDADE DA ATIVIDADE LEITEIRA, 13., 2013, Porto Velho. **Anais...** Brasília: EMBRAPA, 2013. Disponível em: <<http://www.cnpqgl.embrapa.br/congresso2013/anais/artigos/qualidade/827.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2017.

ZHOU, Shuiping et al. Graphene-wrapped polyaniline nanofibers as electrode materials for organic supercapacitors. **Carbon**, [s.l.], v. 52, p.440-450, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.055>.

ZOPPI, Rita Aparecida; PAOLI, Marco A. de. Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais. **Química Nova**, Campinas, v. 6, n. 16, p.560-569, 1993.

WANG, Xiufang et al. Facile synthesis of fluorescent polyaniline microspheres and their use for the detection of mercury ions. **New Journal of Chemistry**, [s.l.], v. 39, n. 8, p.6261-6266, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5nj00907c>.

WU, Longyun et al. A novel electrochemical immunosensor based on magnetosomes for detection of staphylococcal enterotoxin B in milk. **Talanta**, [s.l.], v. 106, p.360-366, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.12.053>.

YAM, Kit L.; TAKHISTOV, Paul T.; MILTZ, Joseph. Intelligent Packaging: Concepts and Applications. **Journal Of Food Science**, [s.l.], v. 70, n. 1, p.1-10, jan. 2005. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb09052.x>.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIANILINA E SEU EFEITO SOBRE A CONDUTIVIDADE DE BLENDA DE ISOLADO PROTEICO DE SORO DE LEITE

RESUMO

O desenvolvimento de embalagens inteligentes a partir de polímeros biodegradáveis que ajudem a monitorar as condições nas quais os alimentos estão expostos e, com isso, tentar reduzir o desperdício dos mesmos é de suma importância não somente para diminuir o desperdício de alimentos, mas também por fazer uso de materiais biodegradáveis na confecção das mesmas. Dessa forma, o presente trabalho objetivou sintetizar e caracterizar de acordo com as propriedades estruturais (FTIR, RAMAN), térmicas (TGA) e elétricas (efeito Hall) a polianilina (PANI) em sua forma condutora graças à dopagem com ácido dodecilbenzeno sulfônico. Bem como sintetizar e caracterizar quanto as propriedades morfológicas (microscopia óptica e MEV), estruturais (FTIR, RAMAN), térmicas (TGA) e elétricas, blendas de isolado proteico de soro de leite (IPS), um polímero biodegradável, associados a diferentes concentrações de PANI (20, 40, 60, 80 e 100 mg/mL). A partir da PANI sintetizada, foram preparados filmes por *spin-coater* com concentrações de 80 mg/mL e 100 mg/mL do polímero e os mesmos apresentaram elevados valores e portadores de carga majoritários positivos, portanto, a síntese proposta para PANI se mostrou eficiente. Enquanto que as blendas apresentaram baixa condutividade (10^{-3} S/cm) e demonstraram ser imiscíveis, pois foi observada separação de fases na MEV, as temperaturas de degradação foram mantidas as mesmas em relação aos seus componentes puros (principal temperatura da PANI de 505 °C e do IPS em 414 °C). Não foi possível identificar alterações nos espectros de FTIR e RAMAN da blenda quando comparados aos espectros de IPS e PANI separadamente. Além disso, os espectros de FTIR e RAMAN da blenda apresentaram bandas referentes às estruturas que geram a condutividade da PANI bem menos intensas, reforçado pela elevada diminuição da condutividade da blenda quando comparada à PANI pura. Baixos valores de condutividade observados para os filmes de IPS e PANI podem ser explicados pelo pH básico utilizado na síntese dos mesmos, levando a deprotonação da PANI e, com isso, diminuindo a condutividade. Além disso, o valores de condutividade encontrados para os filmes não diferem entre si segundo o teste de Tukey a um nível de 5 % de significância a partir de 60 mg/mL de PANI, o que leva a crer que a condutividade torna-se constante a partir de um certo valor de concentração do polímero condutor.

Palavras-chave: Embalagens Inteligentes. Caracterização. Efeito Hall. Portadores de Carga.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, há uma consciência sobre a necessidade do uso sustentável dos recursos naturais, tanto para a produção alimentícia, quanto para a geração de matérias-primas dos diversos segmentos industriais. Assim, o desenvolvimento de blendas a partir da mistura de polianilina e polímeros biodegradáveis, tais como o isolado proteico de soro de leite, que possam monitorar o parâmetro físico condutividade, auxiliará na redução do desperdício. Essa redução baseia-se no fato de que, ao se monitorar a condutividade da embalagem em contato com o alimento, força-se toda cadeia produtiva a proceder de maneira adequada, reduzindo os desperdícios oriundos de condutas impróprias.

O isolado proteico de soro de leite (IPS) é obtido a partir do soro de leite que se origina da produção de queijos. Cada quilograma de queijo fabricado produz, em média, nove (9) quilogramas de soro de leite. Tal volume de soro há muitos anos vêm sendo descartado de maneira inadequada em esgoto, mares e rios, gerando um enorme problema ambiental (CINELLI et al., 2016; ZACARCHENCO et al., 2013). Atualmente, algumas alternativas que visam o aproveitamento do soro de leite estão sendo desenvolvidas pela indústria de alimentos a fim de minimizar o descarte do mesmo. Com isso, ocorreu a criação de subprodutos como as bebidas lácteas e o IPS (CARVALHO, 2018; GIROTO; PAWLOWSKY, 2001). Filmes tendo por base o IPS apresentam boas barreiras a aromas e ao gás oxigênio, contudo demonstram ter baixas propriedades mecânicas o que faz necessário a utilização de plastificantes, como o glicerol, que aumentam a extensibilidade do filme ao reduzir a fragilidade dos mesmos (CARVALHO, 2018; SILVA et al., 2016).

A polianilina (PANI) é um polímero condutor que apresenta sua forma condutora apenas em estados não completamente oxidados (principalmente a sal esmeraldina), protonados e portadores de carga. Essa situação ocorre quando a PANI sofre dopagem por protonação. (MEDEIROS et al., 2012; SOUZA, 2015). A PANI teve sua utilização mais expandida quando comparada a outros polímeros condutores, pois apresenta alta estabilidade ambiental, baixo custo da anilina (seu monômero), alto rendimento reacional, fácil síntese, modificação das propriedades mecânicas, eletromagnéticas e solubilidade em função de ácido dopante, além de propriedades adsorventes. Todavia, possui limitada aplicação uma vez que é um material de processamento difícil, não se funde e apresenta pouca solubilidade em solventes comuns. Para se tentar resolver estes problemas, faz-se a inserção de ácidos em sua estrutura. Tais ácidos apresentam funções dopante e compatibilizante, aumentando a afinidade

com outras matrizes poliméricas e a solubilidade em solventes orgânicos (MATTOSO; 1996; COSTA; SOUZA, 2014; ZHOU et al, 2013; SOUZA, 2015).

Os estudos sobre interações entre PANI e IPS, em sua maioria, descrevem sensores que foram desenvolvidos para detectar a presença de uréia no leite, pois tal fato é sinal de que o leite foi fraudado (DAS; SARKAR, 2016, RAMESH et al., 2015; SHA; KOMORI; BADHULIKA, 2017). Contudo não há estudos sobre blendas de IPS/PANI.

Dessa maneira, o presente trabalho teve como objetivo estudar o desenvolvimento de blendas condutoras feitas a partir de IPS e PANI dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) de modo a possibilitar o desenvolvimento de embalagens inteligentes que ajudem a monitorar a condutividade dos alimentos visando reduzir o desperdício dos mesmos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Para a síntese da PANI foram utilizados Anilina (VETEC Química Fina, Brasil), persulfato de amônio (APS; Dinâmica Química Contemporânea LTDA, Brasil) e ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA; Azul Química, Brasil) e Acetona P.A. (VETEC Química Fina, Brasil). O polímero biodegradável isolado proteico de soro de leite (IPS - 9400) foi fornecido pela *Hilmar Ingredients* (Hilmar, CA, EUA). O glicerol foi adquirido da empresa *Sigma Aldrich* (Brasil).

2.2 Planejamento Experimental

Os filmes foram produzidos a partir da solução base de IPS (6% v/v), glicerol (30% m/m) e 5 (cinco) concentrações diferentes de PANI (20 mg/mL, 40 mg/mL, 60 mg/mL, 80 mg/mL e 100 mg/mL) como explicitado na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1 – Identificações dos filmes de IPS e PANI.

Identificação dos Filmes	Concentração de PANI (mg/mL)
IPS.PANI20	20
IPS.PANI40	40
IPS.PANI60	60
IPS.PANI80	80
IPS.PANI100	100

Fonte: Da autora (2018).

2.3 Síntese de PANI

A síntese da PANI foi realizada no Laboratório de Embalagens Universidade Federal de Lavras (UFLA) e para tal síntese foram preparadas duas soluções segundo Steffens et al. (2009) com modificações:

- Solução A: 0,15 mol de DBSA, 0,1 mol de anilina e 500 mL de água destilada a 4°C que deve ser mantida sob agitação vigorosa;
- Solução B: 0,18 mol de APS e 100 mL de água destilada.

Após preparadas as duas soluções, misturou-se a solução B na solução A e a solução obtida foi mantida sob agitação vigorosa em agitador magnético por 24 horas a baixas temperaturas (aproximadamente 0°C) graças ao uso de banho de gelo que foi constantemente renovado durante o período de agitação.

Transcorrido o tempo necessário para a síntese, deu-se o processo de lavagem da mesma através da centrifugação com 3300 rpm/10 minutos em mistura de água destilada e acetona P.A. por 3 vezes sempre descartando o sobrenadante (KORUPALLI et al, 2017; YAVUZ; UYGUN; BHETHANABOTLA, 2009). A lavagem permitiu o descarte dos compostos que não reagiram. O precipitado resultante foi vertido em recipiente adequado e exposto ao processo de secagem em temperatura ambiente. Após a secagem, a PANI foi submetida ao processo de maceração a fim de se obter um pó fino e homogêneo que foi usado na produção dos filmes.

2.4 Preparação dos filmes

Os filmes de IPS foram produzidos no Laboratório de Embalagens da UFLA, pelo método *casting* e desenvolvidos de acordo com Azevedo et al. (2015), com algumas modificações. IPS e glicerol foram fixados nas quantidades de 6% (p/v) em relação ao volume de solução e 30% (p/p) em relação ao polímero base. Em um béquer, IPS e glicerol foram dissolvidos em água destilada e mantidos sob agitação durante 30 minutos. Em outro béquer, a PANI e foi colocada em presença de água destilada e mantida sob agitação durante 30 minutos. Depois disso, as duas soluções foram misturadas e agitadas novamente por 30 minutos, o pH foi corrigido para 8,0 com solução de NaOH 1N. Posteriormente, a solução foi levada a banho-maria a 90°C por 30 minutos, resfriada e alíquotas de 10 mL foram vertidas

em placas de Petri com 6 cm de diâmetro, onde permaneceram por 48 horas até que a total evaporação do solvente, sendo o resultado final um filme de coloração verde esmeralda.

2.5 Condutividade

Foram realizadas estimativas da resistência elétrica para todas as formulações e obtiveram-se os valores da condutividade. Para isso, foi utilizado o Multímetro Digital HM-2090 da empresa Hikari®, e as medidas foram realizadas por meio de pontas de prova equidistantes 1 cm, anotando-se os valores após 10 segundos.

Fisicamente, pode-se definir a resistência elétrica como:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} \quad (1)$$

onde: R = resistência elétrica, ρ é a resistividade elétrica, L é a distância entre as pontas de prova e A é a área da sessão transversal.

Além disso, a condutividade elétrica (σ) é definida como o inverso da resistividade como expresso na Equação 2:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2).$$

Dessa maneira, pode-se redefinir a condutividade elétrica como:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A} \quad (3)$$

sendo L igual a 1 cm, A o produto do diâmetro das pontas de prova pela espessura do filme.

2.6 Efeito Hall

O efeito Hall é um fenômeno onde um campo elétrico é observado em um material, submetido a tensão elétrica e a campo magnético. Em outras palavras, um campo magnético aplicado perpendicularmente à direção do movimento de uma partícula carregada exerce sobre a partícula uma força perpendicular tanto à direção da partícula quanto ao campo magnético, gerando o campo elétrico (KITTEL, 2016). Esse fenômeno é muito importante, uma vez que a partir dele é possível obter a condutividade, o tipo, a concentração e a mobilidade dos portadores de carga de diferentes materiais metálicos e semicondutores, além da resistividade de folha dos mesmos. Considera-se que um material é portador de carga

positivo ou do tipo p quando seus portadores majoritários de carga são lacunas e, por sua vez, um material é portador de carga negativo ou de tipo n , quando seus portadores majoritários de carga são elétrons livres (BORCELLI, 2015; CALLISTER, 2008; RAMOS, 2015).

A medição das grandezas elétricas por meio do efeito Hall foi realizada no Laboratório de Eletrônica Orgânica da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Para isso foi utilizado o sistema de medição Hall, modelo HMS-3000, fabricado pela Ecopia®. Com esse instrumento foi possível realizar medições em 300 K (temperatura ambiente). O sistema de medição consiste de uma fonte de corrente contínua com um sistema de chaveamento pela técnica de Van der Pauw e um ímã permanente com valor nominal de 0,564 T.

O sistema de teste é composto por recipiente que, mantém as condições térmicas para realização das medições, porta amostras modelo SPCB-01 e placa com conexão para os contatos do porta amostras. O porta amostras é uma placa de circuito impresso com quatro grampos de ouro (pontas de prova) utilizados para prender a amostra na placa e aplicar a técnica de Van der Pauw. As amostras devem ter dimensões superficiais de aproximadamente 5 mm x 5 mm até 30 mm x 30 mm, e espessura máxima 5,5 mm.

Para os filmes de IPS com PANI, a medida foi realizada, cortando-se os mesmos em dimensões 5mm x 5 mm. Enquanto que para a PANI sem IPS, foram feitas soluções em diferentes concentrações do polímero condutor e, posteriormente, filmes pela técnica de *spin-coating* em substrato de vidro coberto com partículas de ouro e auxílio do equipamento *Spin-coater* da marca Laurell, modelo WS-650MZ-23NPP.

O equipamento utilizado para medir o Efeito Hall apresenta como valores de saídas algumas grandezas, dentre elas a condutividade (σ) dada em S/cm e o coeficiente Hall (R_H) dado em cm³/C. A partir o valor do coeficiente Hall é possível aferir sobre os portadores de carga majoritários, pois:

$$R_H = -\frac{1}{n.e} \quad (4)$$

onde n é a densidade das cargas e e é a carga fundamental.

Dessa forma, se o R_H for positivo, significa que suas cargas são majoritariamente negativas, ou seja, um semiconductor do tipo n e, se R_H for negativo que suas cargas são majoritariamente positivas, ou seja, um semiconductor do tipo p (KITTEL, 2016).

Os parâmetros utilizados no equipamento para medição do Efeito Hall foram: corrente elétrica de 2,0 μ A e campo magnético de 0,564 T.

2.7 Microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises morfológicas foram feitas por meio das técnicas de microscopia. Ambas as técnicas foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) da UFLA. A microscopia óptica (MO) foi realizada por meio do Microscópio Estereoscópio SMZ 1500 (*Nikon*, Japão). Por sua vez, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no microscópio LEO EVO 40 XVP (*Zeiss*, Cambridge, Inglaterra), com voltagem de aceleração de 15 kV. Para a MEV, as amostras apresentavam aproximadamente 2 mm x 2 mm, foram fixadas em *stubs* por meio de fita adesiva dupla face de carbono, e revestidas por banho de ouro sob vácuo (metalização).

2.8 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman (RAMAN)

As técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman (RAMAN) foram utilizadas para obter informações estruturais dos filmes.

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais da UFJF no equipamento Spectrometers Varian 600-IR Series, com acessório GladiATR acoplado da PIKE technologies para análises de ATR e com cristal de diamante. A faixa espectral foi de 4000 a 400 cm^{-1} com número de escaneamentos igual a 32 e resolução de 4 cm^{-1} .

As análises de RAMAN foram realizadas no Departamento de Física da UFLA em aparelho LabRAM HR Evolution - Raman Spectrometer (*Horiba Scientific*, Japão) com laser de comprimento de onda de 532 nm e faixa espectral entre 20 a 3500 cm^{-1} .

2.9 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi usada para estudar a estabilidade térmica dos filmes. A TGA foi realizada na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química da UFLA em aparelho DTG60H/60A-SHIMADZU (*Shimadzu Corporation*, Japão) com sistema registrador TA-60WS e controlador de vazão e atmosfera de forno FC-60A. A análise foi realizada sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min, aquecimento de 40 a 900°C, razão de aquecimento de 10°C/min.

2.10 Análise Estatística

Os dados da análise realizada no Multímetro e a análise de efeito Hall e Condutividade foram submetidos à análise de variância (ANOVA) utilizando o software SISVAR (Brasil) ($p < 0,05$) e as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey. Para os resultados de FTIR, RAMAN, TGA, MO e MEV foram realizadas análises descritivas.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização da PANI

A PANI foi caracterizada de acordo com a condutividade, os portadores de carga, FTIR, RAMAN e TGA.

3.1.1 Efeito Hall

A condutividade obtida pelo efeito Hall está representada na Tabela 2. Elas foram obtidas através da média dos valores de filmes produzidos pela técnica de *spin-coating*, sendo que o planejamento experimental foi univariado para concentrações de PANI (80 mg/mL e 100 mg/mL) com 3 repetições e as medidas foram realizadas em triplicata em cada filme.

Tabela 2 – Valores de Condutividade obtidos para a PANI em diferentes concentrações.

Concentração de PANI (mg/mL)	Condutividade ($10^{-3}S/cm$)
80	104,04 ^a
100	2725,8 ^b

Legenda: médias observadas na coluna com letras diferentes diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$).

Fonte: Da autora (2018).

Como é possível observar, os valores de condutividade aumentam a medida que se aumenta a concentração da PANI e apresentam valores de média que diferem entre si a um nível de 5% de significância.

Pela análise do coeficiente Hall (R_H) é possível saber quais são os portadores de carga majoritários de um composto. No caso da PANI, foi possível observar que a mesma apresenta portadores de carga majoritariamente positivos, uma vez que o valor de R_H foi negativo,

conforme pode ser observado na tabela posterior. Dessa maneira, sua condutividade se deve a presença de lacunas e não ao excesso de elétrons. Esse resultado está em conformidade com diversos estudos, como o realizado por Medeiros et al. (2012) ao fazer uma revisão de literatura sobre polímeros condutores e o estudo de Geethalakshmi, Muthukumarasamy e Balasundaraprabhu (2016) ao sintetizarem PANI dopada com ácido canforsulfônico, obtida por meio de polimerização oxidativa.

Tabela 3 - Valores de Coeficiente Hall e tipos de portadores de carga da PANI.

Concentração de PANI (mg/mL)	Coeficiente Hall (cm ³ /C)	Portador de Carga
80	-82,39 ^a	Positivo
100	-6,9 ^b	Positivo

Legenda: médias observadas na coluna com letras diferentes diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$).

Fonte: Da autora (2018).

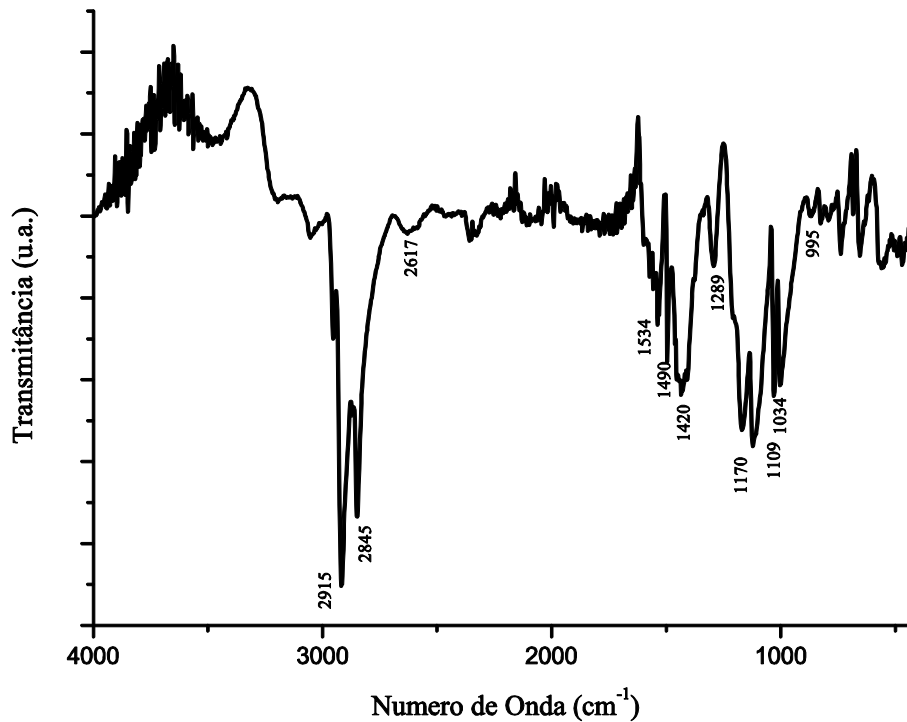
Como o coeficiente Hall (R_H) é inversamente proporcional a densidade das cargas (n), conforme expresso na Equação 4, e pela observação dos dados apresentados (Tabela 3), é possível observar que quanto maior a concentração de PANI, ou seja, quanto maior a densidade das cargas, menor o valor do coeficiente Hall. Esse fato está de acordo com os dados obtidos, reforçando a eficiência da síntese proposta.

3.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia Raman (RAMAN)

O espectro de infravermelho para a PANI dopada com DBSA, conforme observado na Figura 1 apresenta as bandas características dessa dopagem. A banda de 995 cm⁻¹ é devido à ligação de C-H característica da PANI na forma sal esmeraldina (SCHNITZLER; ZARBIN, 2004). As bandas em 1109 e 1034 cm⁻¹ são devido à ligação S=O do ácido sulfônico advindo do dopante. A banda 1289 cm⁻¹ se deve a deformação angular da ligação C-N. As bandas 1490 e 1420 cm⁻¹ são graças à ligação C=C no anel benzeno e a banda 1534 cm⁻¹ é graças à ligação C=C no anel quinóide. As bandas 2845 e 2915 cm⁻¹ representam as vibrações da ligação C-H do DBSA e a banda em 2617 cm⁻¹ referente a ligação C – H da PANI. Por último é possível observar uma banda larga entre 3400 cm⁻¹ e 3500 cm⁻¹ que se deve ao estiramento das ligações O-H das moléculas de água. Esses mesmos resultados foram encontrados por

Galiani et al. (2007), Magalhães et al. (2011) e Prudêncio, Camilo e Faez (2014), ao estudarem PANI dopada com DBSA.

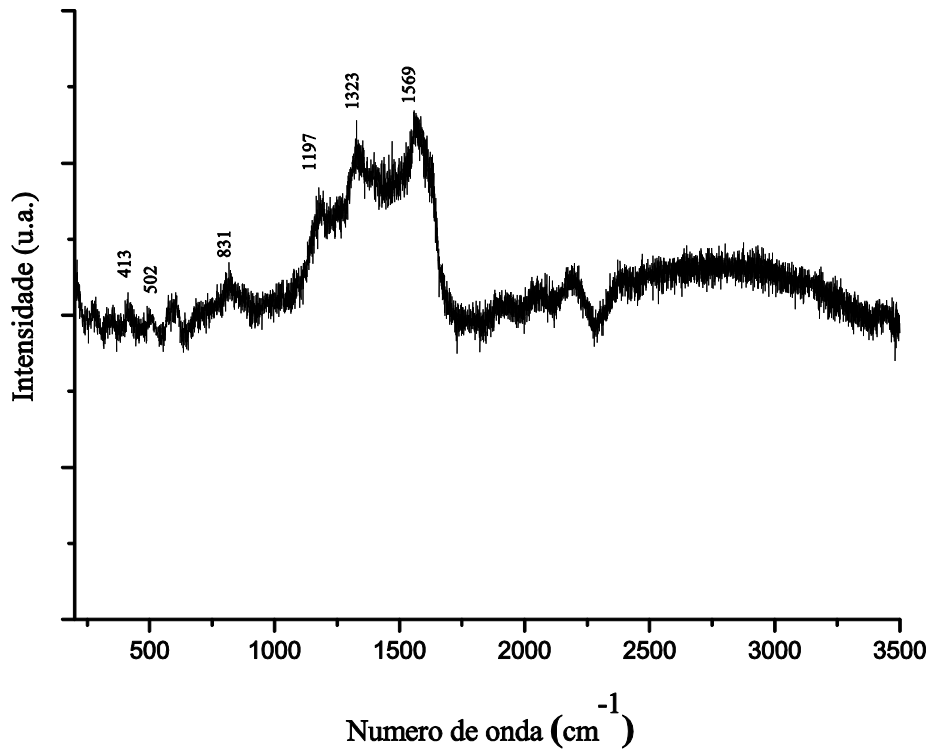
Figura 1 - FTIR para a PANI dopada com DBSA.



Fonte: Da autora (2018).

O espectro Raman para a PANI dopada com DBSA, conforme observado na Figura 2 apresenta a banda com pico em 413 cm^{-1} é característica da deformação da ligação C-H. A banda em 502 cm^{-1} é relativa à torção da ligação C-N-C. A banda em 831 cm^{-1} é referente à deformação do anel benzeno e a banda em 1197 cm^{-1} à deformação de C-H do anel quinóide. A banda em 1323 cm^{-1} está associada à protonação da PANI evidenciando que ela se encontra em seu estado condutor e se refere ao alongamento da ligação C-N⁺ (MÜLLER et al., 2011). E a banda cujo pico é em 1569 cm^{-1} corresponde ao alongamento da ligação C=C (DESHMUKH et al., 2018; OGURTSOV et al., 2015; SHAKOOR; RIZVI, 2009; WANG et al., 2018).

Figura 2 – RAMAN para a PANI dopada com DBSA.



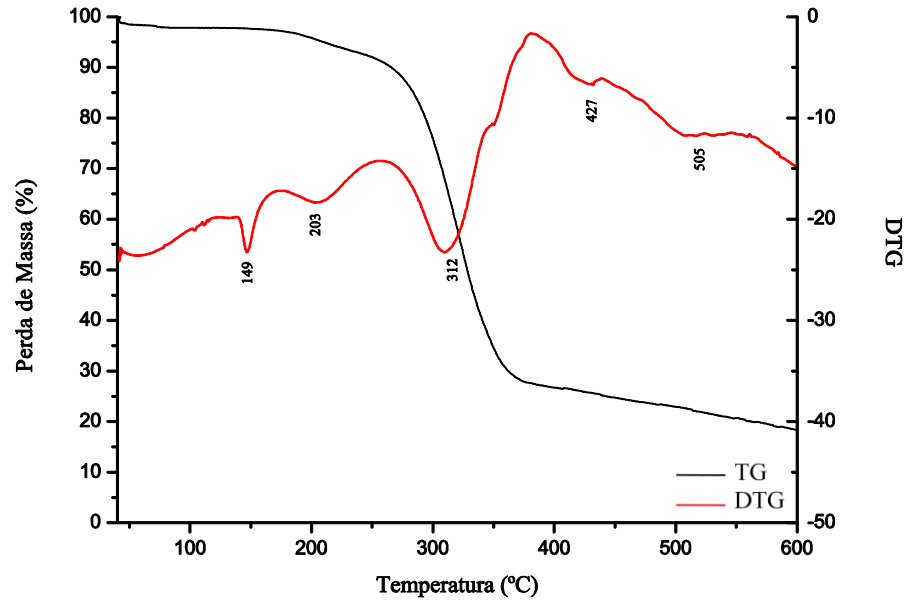
Fonte: Da autora (2018).

3.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) foram realizadas com o objetivo de se determinar a estabilidade térmica da PANI. A curva resultante da análise está representada na Figura 3.

O pico cuja temperatura máxima de degradação é em 149 °C é atribuído a evaporação da água que se encontra fortemente ligada a PANI, por isso, um aumento na temperatura de evaporação da água quando se compara a 100 °C (água livre). As temperaturas de degradação de 203 °C, 312 °C e 427 °C são devido a degradação do agente dopante DBSA e grupos orgânicos do PANI. Enquanto que a temperatura máxima em 505 °C, corresponde ao pico de degradação atribuído à carbonização do PANI acompanhado da remoção de N e H elementos. (MINI et al., 2016; RAMAPRASAD et al., 2009; RAMAPRASAD; RAO, 2017; THANPITCHA et al., 2006; THANPITCHA et al., 2010; XIONG et al., 2017).

Figura 3 – TGA da PANI dopada com DBSA.



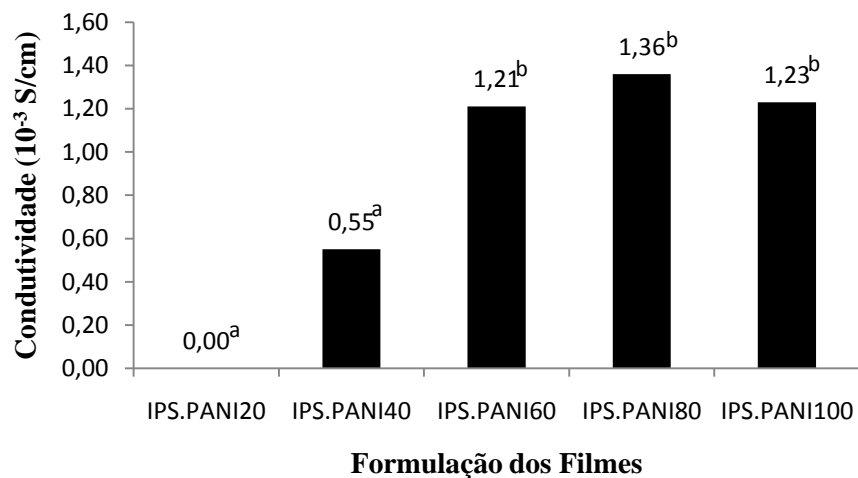
Fonte: Da autora (2018).

3.2 Caracterização dos Filmes

3.2.1 Condutividade

A partir desses filmes, foi realizada uma estimativa no valor de condutividade através da utilização do multímetro, como descrito no item 2.5, sendo o diâmetro das pontas de prova com valor de 1,93 mm. Os valores obtidos estão apresentados no Gráfico 1.

Gráfico 1 - Valores das Médias de Condutividades para as Diferentes Formulações dos Filmes de IPS e PANI.



Legenda: médias observadas na coluna com letras diferentes diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$).

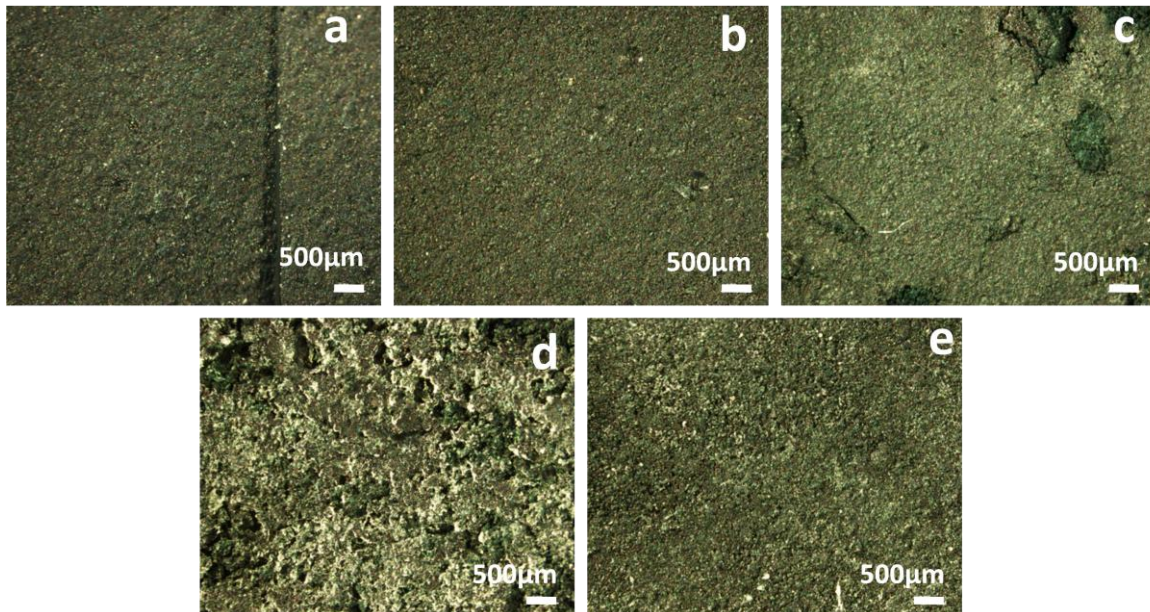
Fonte: Da Autora (2018).

Os baixos valores de condutividade observados para os filmes de IPS e PANI podem ser explicados pelo fato de a PANI sofre protonação em meios ácidos. Para o preparo dos filmes de IPS, usa-se meio básico (pH= 8,0) (AZEVEDO et al., 2015), que atua na deprotonação da PANI e faz com que haja uma diminuição de sua condutividade. Além disso, o valor de condutividade encontrado para os filmes com 60 mg/mL, 80 mg/mL e 100 mg/mL não diferem entre si segundo o teste de Tukey a um nível de 5 % de significância, o que leva a crer que a condutividade torna-se constante a partir de um certo valor de concentração do polímero condutor.

3.2.2 Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MO foi realizada para todas as formulações e as imagens obtidas podem ser observadas a seguir:

Figura 4 – MO dos filmes de IPS e PANI em diferentes concentrações.

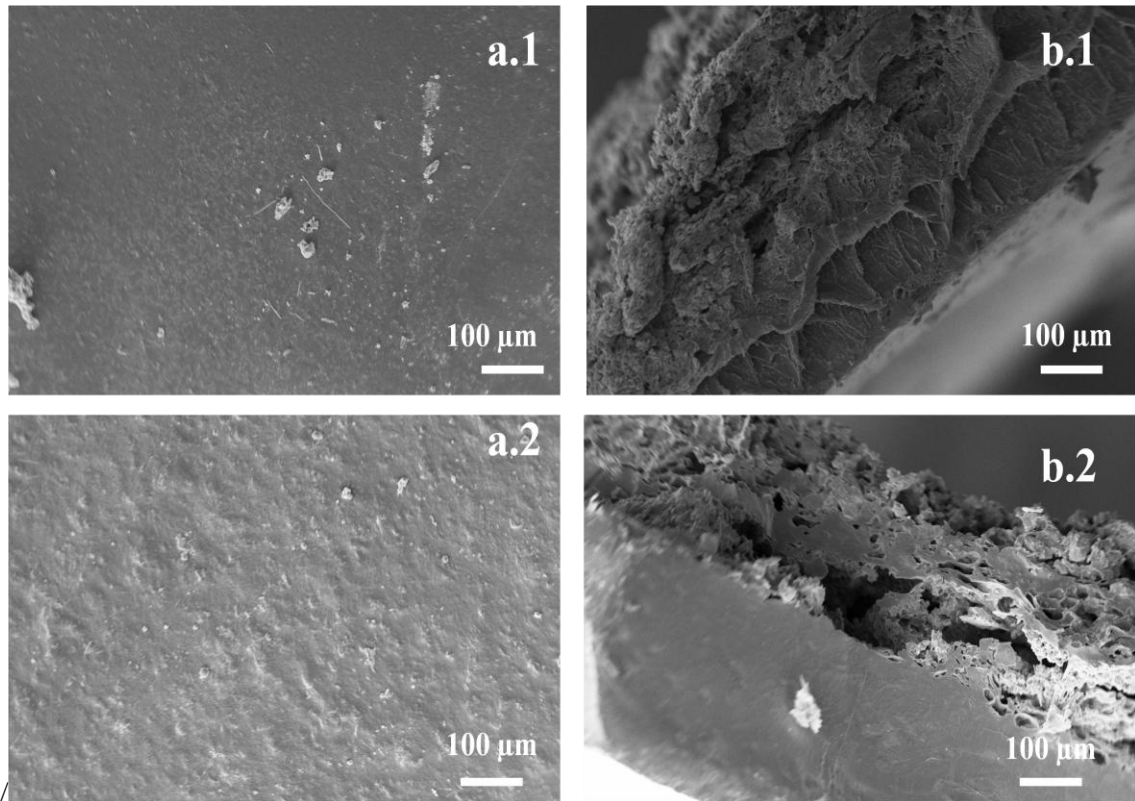


Legenda: a- IPS.PANI20, b- IPS.PANI40, c- IPS.PANI60, d- IPS.PANI80, e- IPS.PANI100
 Fonte: Da Autora (2018).

A partir da análise da MO é possível observar uma diferença na rugosidade dos filmes. Quanto maior a concentração de PANI, maior a rugosidade superficial dos mesmos.

A MEV permitiu estudar mais detalhadamente a morfologia. A Figura 5 representa as fotomicrografias das superfícies e de cortes transversais dos filmes, para as concentrações de 80 mg/mL e 100 mg/mL de PANI.

Figura 5 – MEV de superfície e transversal para filmes de IPS e PANI.



Legenda: a.1- fotomicrografia de superfície para 80 mg/mL de PANI; a.2- fotomicrografia de superfície para 100 mg/mL de PANI; b.1- fotomicrografia de corte transversal para 80 mg/mL de PANI; b.2- fotomicrografia de corte transversal para 100 mg/mL de PANI.

Fonte: Da autora (2018).

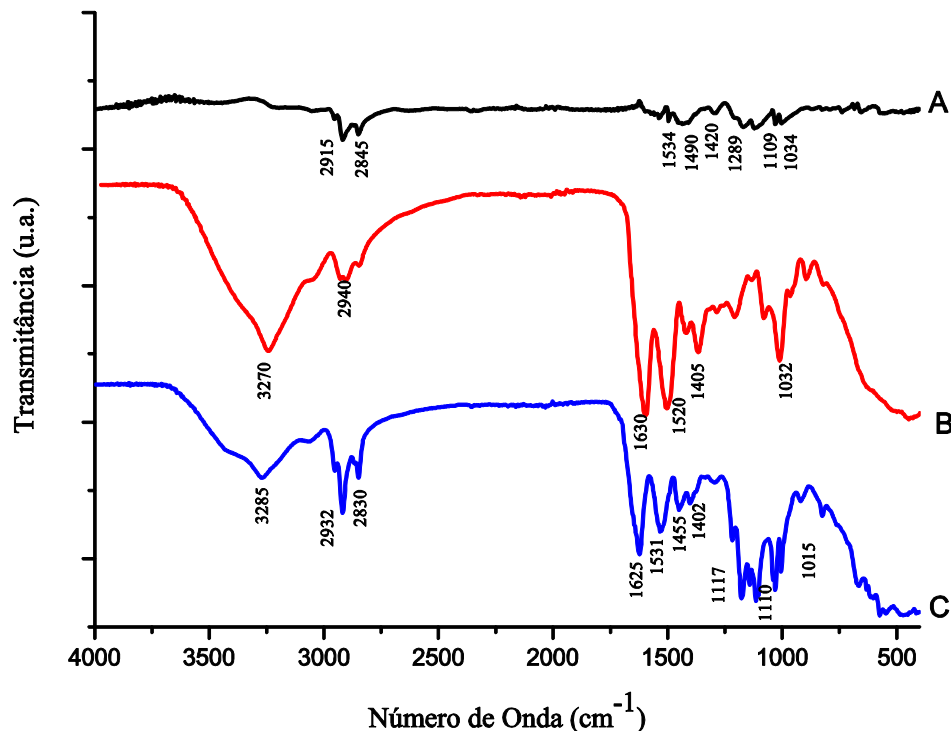
Observa-se que a concentração de PANI afeta a morfologia superficial dos filmes, corroborando o resultado na MO. Ocorreu uma nítida separação de fase, o que leva a afirmar que a blenda formada é imiscível, na qual há uma interface bem definida entre os diferentes domínios poliméricos e cada domínio apresenta morfologias diferentes: o IPS apresenta uma estrutura menos rugosa e a PANI uma estrutura rugosa com a presença de poros de diferentes tamanhos (CASSU; FELISBERTI, 2005; BASSANI et al., 2005; RIO GRANDE DO SUL, 2017).

3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia Raman (RAMAN)

O resultado da FTIR é demonstrado na Figura 6 na qual é possível observar comparativamente os espectros da PANI, do filme de IPS e do filme de IPS e PANI.

No caso da PANI, como já dito anteriormente, as bandas em 1109 e 1034 cm^{-1} são devido à ligação S=O do ácido sulfônico advindo do dopante. A banda 1289 cm^{-1} se deve a deformação angular da ligação C-N. As bandas 1490 e 1420 cm^{-1} são graças à ligação C=C no anel benzeno e a banda 1534 cm^{-1} é graças à ligação C=C no anel quinóide. As bandas 2845 e 2915 cm^{-1} representam as vibrações da ligação C-H do DBSA (GALIANI et al.; 2007; MAGALHÃES et al; 2011; PRUDÊNCIO, CAMILO E FAEZ; 2014).

Figura 6 - FTIR para o filme de PANI (A), IPS (B) e a blenda IPS-PANI (C).



Fonte: Da autora (2018).

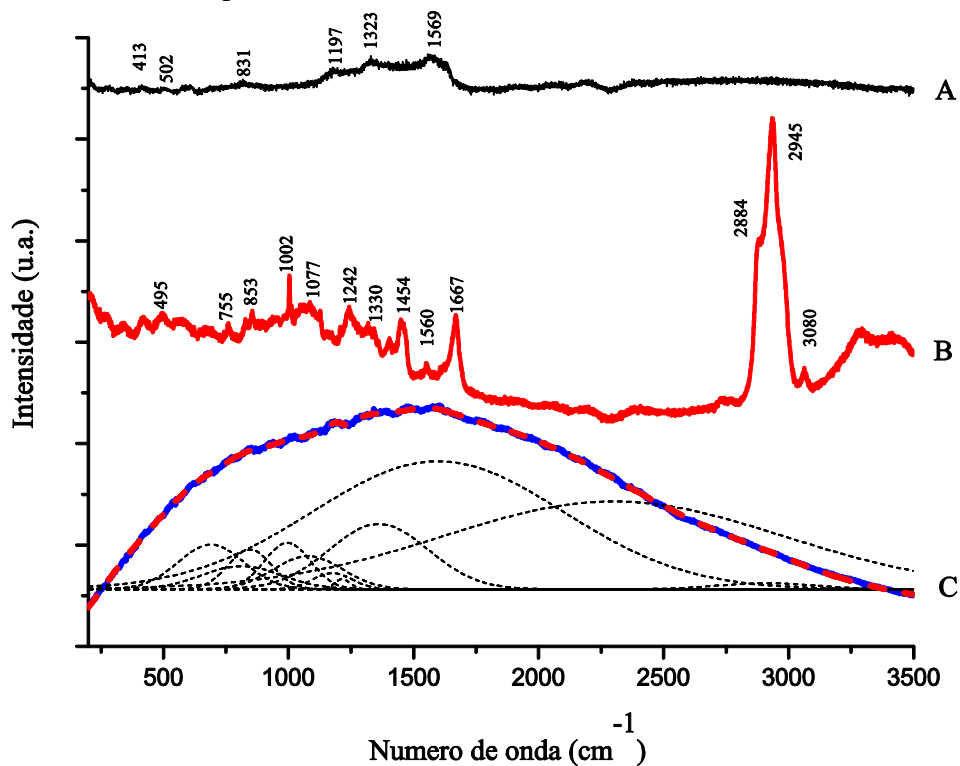
No caso do IPS, a banda ao redor de 1032 cm^{-1} corresponde às vibrações das ligações C-C e C-O ambas do glicerol. Os picos 1405, 1520 e 1630 cm^{-1} correspondem às ligações N-H e C-N (amida terciária), ligações N-H (amida secundária) e vibrações de ligações de grupos C=O e C-N (amida primária), respectivamente, presentes nas proteínas do IPS (RAMOS et al., 2013). A banda 2940 cm^{-1} corresponde às ligações C-H e a banda 3270 cm^{-1} corresponde à ligação O-H (GONZÁLEZ-MARTÍNEZ et al., 2017; URSACHE et al., 2018).

Para a blenda de IPS-PANI, foi possível observar as bandas 1015 e 1110 cm^{-1} referentes a ligação S=O do ácido dopante da PANI, as bandas com picos em 1402 e 1625 cm^{-1} referentes às amidas do IPS. A banda 1455 cm^{-1} é referente à ligação C=C no anel benzeno (GALIANI et al.; 2007; MAGALHÃES et al; 2011; PRUDÊNCIO, CAMILO E FAEZ; 2014). Já a banda 1531 cm^{-1} se refere tanto à amida secundária do IPS e quanto ao grupo

quinóide da PANI. Algumas das bandas representam ligações comuns aos dois compostos como é o caso das bandas 2932 e 2830 cm^{-1} que correspondem à ligação C-H. A banda 3285 cm^{-1} se refere a ligações O-H. No caso da blenda IPS-PANI, a adição de PANI não alterou o espectro original do filme. Isso mostrou que, não houve interação química entre PANI e IPS e tal fato é reforçado pela MEV na qual se observou uma separação de fase característica de blendas imiscíveis. (MUSTAPHA et al., 2016).

O resultado da RAMAN é mostrado na Figura 7 na qual é possível observar comparativamente os espectros da PANI, do filme de IPS e do filme de IPS e PANI.

Figura 7 – RAMAN para PANI (A), filmes de IPS (B) e filmes de IPS e PANI (C).



Fonte: Da autora (2018).

No caso da PANI, como já dito anteriormente, a banda com pico em 413 cm^{-1} é característica da deformação da ligação C-H. A banda em 502 cm^{-1} é relativa à torção da ligação C-N-C. A banda em 831 cm^{-1} é referente à deformação do anel benzeno e a banda em 1197 cm^{-1} à deformação de C-H do anel quinóide. A banda em 1323 cm^{-1} está associada à protonação da PANI evidenciando que ela se encontra em seu estado condutor e se refere ao alongamento da ligação C-N⁺. E a banda cujo pico é em 1569 cm^{-1} corresponde ao alongamento da ligação C=C (DESHMUKH et al., 2018; OGURTSOV et al., 2015; SHAKOOR; RIZVI, 2009; WANG et al., 2018).

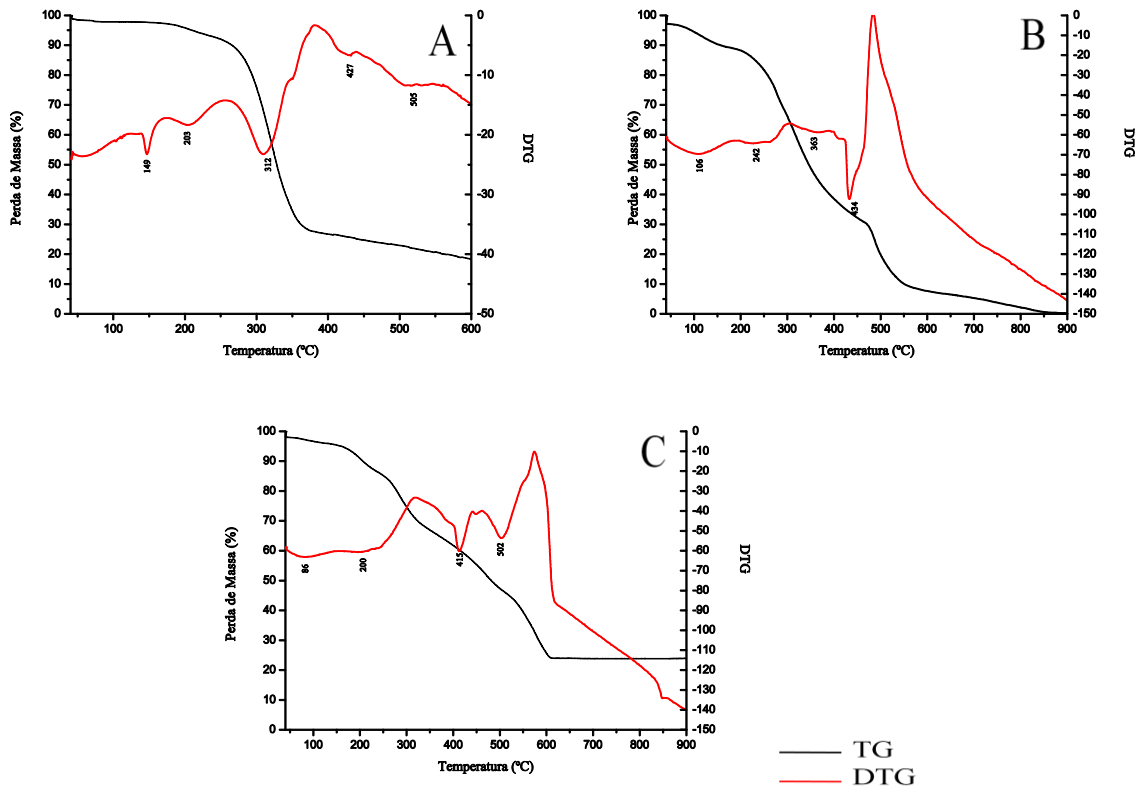
Para o IPS, a banda em 494 cm^{-1} é relativa ao estiramento da ligação S-S, a banda 755 cm^{-1} é referente à molécula de triptofano, a banda em 853 cm^{-1} corresponde à tirosina. A banda cujo pico é em 1002 cm^{-1} é relativa à fenilalanina, a banda 1077 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação C-C e a banda em 1242 cm^{-1} corresponde à amida terciária. Já a banda 1454 cm^{-1} é relativa ao grupo CH_2 , enquanto que a banda 1560 cm^{-1} é relativa à vibração do anel aromático da tirosina. As bandas 2884 cm^{-1} , 2945 cm^{-1} e 3080 cm^{-1} são relativas aos aminoácidos, sendo a primeira banda correspondente ao $-\text{CH}_3$ simétrico, a segunda banda correspondente ao estiramento da ligação $-\text{CH}$ e a terceira banda ao estiramento da ligação $=\text{CH}$ (ALIZADEH-PASDAR; NAKAI; LI-CHAN, 2002; ZHANG et al., 2012).

Para estudar a composição do filme de IPS e PANI foi utilizada a técnica de deconvolução (CHRISTIAN; ANDERSON; HARRIS, 2011; SCHUSTER et al., 2014), na qual, a partir das bandas presentes nos polímeros separadamente (PANI e IPS) foi possível observar a contribuição de cada uma delas na banda larga. Através da deconvolução, observou-se que todas as bandas tanto da PANI quanto do IPS contribuíram para a formação da banda larga da blenda IPS/PANI, uma vez que a banda larga e a curva obtida a partir da deconvolução se sobrepõe perfeitamente. Dessa maneira, é possível afirmar que não ocorreram interações entre as matrizes de IPS e PANI, característico de blendas imiscíveis (MUSTAPHA et al., 2016). Em outras palavras, a adição de PANI não alterou o espectro original do filme de IPS. Isso mostrou que, não houve interação química entre PANI e IPS como já encontrado através das análises de MEV e FTIR.

3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) foram realizadas com o objetivo de se determinar a estabilidade térmica das blendas. As curvas resultantes das análises estão representadas na Figura 8.

Figura 8 – TGA para a PANI (A), o filme de IPS (B) e o filme de IPS e PANI (C).



Fonte: Da autora (2018).

A TGA e a DTG da PANI foi descrita anteriormente.

Para o filme de IPS, ao se analisar as temperaturas máximas de degradação de cada banda, chegou-se às temperaturas de 106 °C, 242 °C, 363 °C, 434 °C. A temperatura de 106 °C corresponde à evaporação da água que, provavelmente não se encontra fortemente ligada ao IPS, pois seu valor é próximo a temperatura de evaporação da água livre (100 °C). Os picos 242 °C, 363 °C, 434 °C podem ser atribuídos a desnaturação e degradação das proteínas presentes no IPS bem como do glicerol utilizado na formulação dos filmes (AZEVEDO, et al., 2015; CINELLI et al., 2016; CHUN; KIM; MIN, 2012).

Para a blenda de IPS e PANI, observou-se temperaturas máximas de degradação em 86 °C relativa a evaporação de água. Essa diminuição da temperatura relativa à evaporação da água mostra que a mesma se encontra mais livre na blenda, pois o IPS interage com a PANI deixando a água que estaria ligada a esses dois compostos “livre” para sofrer evaporação. As temperaturas de 200 °C e 502 °C dizem respeito a picos presentes na blenda e na PANI e nos quais não ocorreu deslocamento em relação ao composto de origem. A temperatura de 415 °C que se refere a degradação/desnaturação das proteínas do IPS está deslocada em relação ao composto de origem, mostrando que a interação IPS e PANI reduziu a estabilidade térmica do

IPS. Isso pode ser devido ao ácido utilizado na protonação da PANI reagir com o IPS e gerar uma leve degradação do mesmo. Mesmo a blenda IPS/PANI apresentando um leve deslocamento da temperatura máxima de degradação das proteínas do IPS, a blenda pode ser caracterizada como imiscível, pois não há alteração nas ligações da blenda quando comparadas com seus componentes individualmente, uma vez que as temperaturas de degradação são mantidas as mesmas em relação aos seus componentes puros (CASSU; FELISBERTI, 2005; BASSANI et al., 2005; RIO GRANDE DO SUL, 2017).

4 CONCLUSÃO

A síntese de PANI dopada com DBSA se mostrou eficiente, uma vez que apresentou elevados valores de condutividade e portadores de carga majoritariamente positivos. Contudo, a síntese das blendas de IPS associadas à PANI não foram eficientes, pois a condutividade das mesmas apresentou valores na ordem de 10^{-3} S/cm e se mostraram imiscíveis tanto pela análise morfológica realizada através da MEV na qual observou-se nítida separação de fase entre os polímeros constituintes das blendas, quanto pelas análises estruturais nas quais não foi possível identificar alterações espectroscópicas da blenda quando comparadas às de IPS e PANI separadamente. Observou-se semelhança nas temperaturas de degradação das blendas em relação aos seus componentes puros (principal temperatura da PANI de 505 °C e do IPS em 414 °C). Além disso, os espectros de FTIR e RAMAN da blenda apresentaram bandas referentes às estruturas que geram a condutividade da PANI bem menos intensas, reforçado pela elevada diminuição da condutividade da blenda quando comparada à PANI pura. Os baixos valores de condutividade observados para os filmes de IPS e PANI podem ser explicados pelo fato de a PANI sofrer protonação em meios ácidos e, para o preparo dos filmes de IPS, usa-se meio básico (pH = 8,0). Fato este que atua deprotonando a PANI e diminuindo a condutividade. Além disso, o valor de condutividade encontrado para os filmes com 60 mg/mL, 80 mg/mL e 100 mg/mL não diferem entre si segundo o teste de Tukey a um nível de 5 % de significância, o que leva a crer que a condutividade torna-se constante a partir de um certo valor de concentração do polímero condutor.

REFERÊNCIAS

ALIZADEH-PASDAR, Nooshin; NAKAI, Shuryo; LI-CHAN, Eunice C. Y.. Principal Component Similarity Analysis of Raman Spectra To Study the Effects of pH, Heating, and κ -Carrageenan on Whey Protein Structure. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [s.l.], v. 50, n. 21, p.6042-6052, out. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf0116956>.

AZEVEDO, Viviane Machado et al. Whey protein isolate biodegradable films: Influence of the citric acid and montmorillonite clay nanoparticles on the physical properties. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 43, p.252-258, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.05.027>.

BASSANI, Adriane et al. Evolução da morfologia de fases de blendas PA6/AES em extrusora de dupla rosca e moldagem por injeção. **Polímeros**, [s.l.], v. 15, n. 3, p.176-185, jul. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282005000300007>.

BORCELLI, Anelise Fernandes. **Estimativa da Incerteza de Medição de um Sistema Utilizado para Caracterização Eletrônica de Materiais Semicondutores**. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Tecnologia de Materiais, Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10923/8218>>. Acesso em: 22 nov. 2017.

CALLISTER, Jr., W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução* 7ª edição. LTC Editora, 2008, 704 pp.

CARVALHO, Raissa Alvarenga et al. Bio-nanocomposites for food packaging applications: effect of cellulose nanofibers on morphological, mechanical, optical and barrier properties. **Polymer International**, [s.l.], p.01-10, 22 jan. 2018. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.5518>.

CASSU, Silvana Navarro; FELISBERTI, Maria Isabel. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, [s.l.], v. 28, n. 2, p.255-263, mar. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000200017>

CHRISTIAN, Eric L.; ANDERSON, Vernon E.; HARRIS, Michael E.. Deconvolution of Raman spectroscopic signals for electrostatic, H-bonding, and inner-sphere interactions between ions and dimethyl phosphate in solution. **Journal Of Inorganic Biochemistry**, [s.l.], v. 105, n. 4, p.538-547, abr. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2010.12.006>.

CHUN, Ji-yeon; KIM, Ji-min; MIN, Sang-gi. Effect of Whey Protein Isolate on Ice Recrystallization Characteristics in Whey Protein Isolate/ κ -Carrageenan Matrix. **Korean Journal For Food Science Of Animal Resources**, [s.l.], v. 32, n. 5, p.627-634, 31 out. 2012. Korean Society for Food Science of Animal Resources. <http://dx.doi.org/10.5851/kosfa.2012.32.5.627>.

CINELLI, Patrizia et al. Recyclability of PET/WPI/PE Multilayer Films by Removal of Whey Protein Isolate-Based Coatings with Enzymatic Detergents. **Materials**, [s.l.], v. 9, n. 6, p.473-480, 14 jun. 2016. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma9060473>.

COSTA, Renata Cerruti da; SOUZA, Fernando Gomes de. Preparo de nanocompósitos maghemita e polianilina assistido por ultrassom. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 24, n. 2, p.243-249, 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.035>.

DAS, Joyati; SARKAR, Priyabrata. Enzymatic electrochemical biosensor for urea with a polyaniline grafted conducting hydrogel composite modified electrode. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 6, n. 95, p.92520-92533, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra12159d>.

DESHMUKH, Megha A. et al. EDA modified PANI/SWNTs nanocomposite for determination of Ni(II) metal ions. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 537, p.303-309, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.026>.

GALIANI, Patrini Danielle et al. Compósitos de borracha natural com polianilina. **Polímeros**, [s.l.], v. 17, n. 2, p.93-97, jun. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282007000200007>.

GEETHALAKSHMI, D.; MUTHUKUMARASAMY, N.; BALASUNDARAPRABHU, R.. CSA-doped PANI/TiO₂ hybrid BHJ solar cells – Material synthesis and device fabrication. **Materials Science In Semiconductor Processing**, [s.l.], v. 51, p.71-80, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2016.05.006>.

GIROTO, J. M.; PAWLOWSKY, U. O soro de leite e as alternativas para o seu beneficiamento. **Brasil Alimentos**, São Paulo, n. 10, p. 43-46, set./out. 2001.

GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, David Alejandro et al. Characterization of a novel complex coacervate based on whey protein isolate-tamarind seed mucilage. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 72, p.115-126, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.05.037>.

KITTEL, Charles. Introdução à Física do Estado Sólido/Charles Kittel; tradução Ronaldo Sérgio de Biasi – [Reimpre.]. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

KORUPALLI, Chiranjeevi et al. Acidity-triggered charge-convertible nanoparticles that can cause bacterium-specific aggregation in situ to enhance photothermal ablation of focal infection. **Biomaterials**, [s.l.], v. 116, p.1-9, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.11.045>.

MAGALHÃES, Gleice S. L. et al. Síntese e Caracterização de Polianilina para Construção de Biossensor Eletroquímico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11., 2011, Campos do Jordão, SP. **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Campos do Jordão: Cbpol, 2011., p. 2560 - 2565. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/074/43074689.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2017.

MATTOSO, Luis Henrique Capparelli. Polianilina: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**. São Carlos, SP, Brasil. v.19, n.4, p.388-399, 1996.

MEDEIROS, Eliton Souto et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores.: Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 2, n. 7, p.62-77, 2012. ISSN 1809-8797.

MINI, V. et al. Nanostructured multifunctional core/shell ternary composite of polyaniline-chitosan-cobalt oxide: Preparation, electrical and optical properties. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 170, p.90-98, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.023>.

MUSTAPHA, Nooranis et al. Characterization of HEC/PANI Film as a Potential Electroactive Packaging with pH Sensor. **Sains Malaysiana**, Bangi, v. 45, n. 7, p.1169-1176, 2016.

MÜLLER, Franciélli et al. Desenvolvimento de membranas e filmes auto-suportados a partir de polianilina: síntese, caracterização e aplicação. **Polímeros**, [s.l.], v. 21, n. 4, p.259-264, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282011005000053>.

OGURTSOV, Nikolay A. et al. Evolution and Interdependence of Structure and Properties of Nanocomposites of Multiwall Carbon Nanotubes with Polyaniline. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 120, n. 1, p.230-242, 22 dez. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08524>.

PRUDÊNCIO, Leandro; CAMILO, Fernanda Ferraz; FAEZ, Roselena. Ionic Liquids as Plasticizer in Nitrile Rubber/Polyaniline Blends. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, n. 4, p.618-623, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140103>.

RAMAPRASAD, A. T. et al. Grafting of polyaniline onto the radiation crosslinked chitosan. **Synthetic Metals**, [s.l.], v. 159, n. 19-20, p.1983-1990, out. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.07.006>.

RAMAPRASAD, A. T.; RAO, Vijayalakshmi. Morphology and Miscibility of Chitin-Polyaniline Blend. **Current Science**, [s.l.], v. 112, n. 12, p.2415-2424, 25 jun. 2017. Current Science Association. <http://dx.doi.org/10.18520/cs/v112/i12/2415-2423>.

RAMESH, Rajendran et al. Potentiometric biosensor for determination of urea in milk using immobilized *Arthrobacter creatinolyticus* urease. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 49, p.786-792, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.048>.

RAMOS, Óscar L. et al. Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 30, n. 1, p.110-122, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.05.001>.

RAMOS, Raul. **Estudo das Propriedades Ópticas e de Transporte Eletrônico em Filmes Finos de TiO₂ Dopados com Nitrogênio**. 2015. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Departamento de Física Aplicada, Universidade Estadual de Campinas, Campinas,

2015. Disponível em: <repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/276932>. Acesso em: 29 nov. 2017.

RIO GRANDE DO SUL. UFRGS. . **Degradação e Estabilização de Polímeros: Blendas.** 2017. Disponível em: <[https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/degradacao_estabilizacao/41 Blendas.html](https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/degradacao_estabilizacao/41_Blendas.html)>. Acesso em: 31 out. 2017.

SCHNITZLER, Danielle Caroline; ZARBIN, Aldo José Gorgatti. Organic/inorganic hybrid materials formed from TiO₂ nanoparticles and polyaniline. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 15, n. 3, p.378-384, jun. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50532004000300007>.

SCHUSTER, Julian J. et al. Deconvolution of Raman spectra for the quantification of ternary high-pressure phase equilibria composed of carbon dioxide, water and organic solvent. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s.l.], v. 45, n. 3, p.246-252, 25 fev. 2014. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.4451>.

SHA, Rinky; KOMORI, Kikuo; BADHULIKA, Sushmee. Graphene–Polyaniline composite based ultra-sensitive electrochemical sensor for non-enzymatic detection of urea. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 233, p.44-51, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.043>.

SHAKOOR, Abdul; RIZVI, Tasneem Zahra. Raman spectroscopy of conducting poly (methyl methacrylate)/polyaniline dodecylbenzenesulfonate blends. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s.l.], p.237-240, 2009. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2414>.

SILVA, Keila de Souza et al. Synergistic interactions of locust bean gum with whey proteins: Effect on physicochemical and microstructural properties of whey protein-based films. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 54, p.179-188, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.09.028>.

SOUZA, Nayanne Oliveira. **Aplicação da Polianilina Dopada com Ácido Cítrico na Fotodegradação do Corante Azul de Metileno Em Meio Aquoso.** 01. 44 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharel em Química Industrial, Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2015.

STEFFENS, Clarice et al. **Aplicação de sensores de gases de baixo custo recobertos com filmes finos de polianilina na observação do amadurecimento da banana prata.** - São Carlos, SP : Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009. 16 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos, ISSN 1518-7179; 47).

THANPITCHA, Tuspon et al. Preparation and characterization of polyaniline/chitosan blend film. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 64, n. 4, p.560-568, jun. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.11.026>.

THANPITCHA, Tuspon et al. Fabrication and properties of solution-cast polyaniline/carboxymethylchitin blend films. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], p.1626-1634, 2010. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/app.31494>.

URSACHE, Florentina Mihaela et al. Valorizations of carotenoids from sea buckthorn extract by microencapsulation and formulation of value-added food products. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 219, p.16-24, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.09.015>.

XIONG, Shanxin et al. Synthesis and Performance of Highly Stable Star-Shaped Polyaniline Electrochromic Materials with Triphenylamine Core. **Journal Of Electronic Materials**, [s.l.], v. 47, n. 2, p.1167-1175, 6 nov. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-017-5901-2>.

ZACARCHENCO, Patrícia Blumer et al. Tecnologias para industrialização do soro de leite. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DO LEITE, 12.; WORKSHOP DE POLÍTICAS PÚBLICAS, 12.; SIMPÓSIO DE SUSTENTABILIDADE DA ATIVIDADE LEITEIRA, 13., 2013, Porto Velho. **Anais...** Brasília: EMBRAPA, 2013. Disponível em: <<http://www.cnppl.embrapa.br/congresso2013/anais/artigos/qualidade/827.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2017.

ZHANG, Sha et al. Raman Spectroscopic Characterization of Structural Changes in Heated Whey Protein Isolate upon Soluble Complex Formation with Pectin at Near Neutral pH. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [s.l.], v. 60, n. 48, p.12029-12035, 27 nov. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf303780c>.

ZHOU, Shuiping et al. Graphene-wrapped polyaniline nanofibers as electrode materials for organic supercapacitors. **Carbon**, [s.l.], v. 52, p.440-450, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.055>.

WANG, Surui et al. Structure and properties of polyaniline nanocomposite coatings containing gold nanoparticles formed by low-energy electron beam deposition. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 428, p.1070-1078, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.225>.

YAVUZ, Ayse Gul; UYGUN, Aysegul; BHETHANABOTLA, Venkat R.. Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 75, n. 3, p.448-453, fev. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.005>

ARTIGO 2

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS CONDUTORAS DE QUITOSANA/POLIANILINA

RESUMO

O desenvolvimento de blends a partir de polímeros biodegradáveis bem como o de embalagens inteligentes são consequências da necessidade do uso sustentável dos recursos naturais. Assim, unir essas duas necessidades em um único produto é de grande importância, pois faz uso de recursos biodegradáveis e monitora as condições ambientais de modo a informar ao consumidor caso o alimento se encontre inadequado ao consumo e, como isso, forçar a cadeia produtiva do alimento a se portar de maneira correta. Dessa maneira, o presente trabalho teve como objetivo estudar o desenvolvimento de blends condutoras feitas a partir do polímero biodegradável quitosana e polianilina (PANI) dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico de modo a possibilitar o desenvolvimento de embalagens condutoras e inteligentes que ajudem a monitorar as condições nas quais os alimentos estão expostos e, com isso, tentar reduzir o desperdício dos mesmos. Utilizou-se planejamento fatorial com 3 repetições, cujas variáveis foram: concentrações de PANI (80 mg/mL e 100 mg/mL), concentração de quitosana (1% e 2%) e glutaraldeído (0 mL ou $6,25 \times 10^{-3}$ μ L). Avaliaram-se as propriedades morfológicas (microscopia óptica e MEV), estruturais (FTIR, RAMAN), térmicas (TGA) e elétricas. Todas as blends apresentaram-se portadoras majoritariamente negativas, sendo que a condutividade dos filmes foi na ordem de 10^{-1} S/cm e as melhores formulações foram com 80 mg/mL e 100 mg/mL de PANI sem a presença de glutaraldeído. Este se apresentou efetivo em seu papel reticulante, uma vez que as blends que o possuíam apresentaram menores valores de espessuras. As análises de espectroscopia demonstraram que ocorreu interação entre os componentes das blends, uma vez que elas diferem das espectroscopias dos componentes das mesmas. A TGA mostrou também a interação dos compostos, pois as temperaturas dos picos de degradação térmica diferiram quando comparadas com seus compostos formadores, ocorrendo evidente deslocamento da temperatura máxima de evaporação de compostos voláteis e manutenção da temperatura máxima de degradação da PANI, fato que evidencia a manutenção das estruturas condutoras da PANI mesmo após a síntese das blends. Essa manutenção das estruturas condutoras da PANI também foi observada nas análises estruturais, uma vez que na FTIR se mantiveram as bandas características das estruturas do anel benzeno (~ 1400 cm^{-1}) e no anel quinóide da PANI (~ 1530 cm^{-1}) e na RAMAN, se manteve a banda relativa a protonação da PANI (~ 1323 cm^{-1}).

Palavras-chave: Polímeros. Embalagens Inteligentes. Efeito Hall. FTIR. Raman.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de blendas a partir de polímeros biodegradáveis é uma consequência da necessidade do uso sustentável dos recursos naturais para os mais diversos segmentos industriais. Além disso, outra consequência da necessidade do uso sustentável dos recursos naturais é o surgimento de embalagens inteligentes que sejam capazes de monitorar o alimento e o ambiente que o envolve de modo a informar ao consumidor caso o alimento não se encontre em condições para ser consumido ou tenha sido submetido a condições inadequadas. Assim, as embalagens inteligentes forçam a cadeia produtiva do alimento a se portar de maneira adequada, pois, caso contrário, o alimento se tornará impróprio para o consumo e a embalagem inteligente sinalizará tal ocorrência. Com isso, menos alimentos e, conseqüentemente, recursos naturais, serão desperdiçados.

A quitosana (Cs) é um polímero biodegradável catiônico produzido pela desacetilação da quitina presente em insetos e nas cascas de crustáceos, é o segundo polímero natural mais abundante na natureza. Não é tóxica, é biodegradável, biocompatível, insolúvel em soluções neutras e alcalinas e possui ação antimicrobiana. Pode ser utilizada como agente encapsulante para sistemas de liberação controlada; agente antimicrobiano, agente quelante em tratamento de água e como biopolímero em função da propriedade de formar filmes (ALOUÍ et al., 2014; DIAS et al., 2014; VALENCIA-SULLCA et al., 2018). Para tornar a quitosana um polímero competitivo quando comparado aos polímeros tradicionais, precisa-se melhorar suas propriedades, sejam elas mecânicas, térmicas ou de barreira e diminuir seu custo. Algumas estratégias vêm sendo desenvolvidas, como é o caso das blendas poliméricas, da adição de plastificantes (principalmente o glicerol), aumentando a flexibilidade do produto final e da adição de material de reforço a exemplo das nanopartículas de prata (BONILLA et al., 2014; DIAS et al., 2014; DIMA et al., 2016).

A polianilina (PANI) foi o primeiro polímero condutor a ter aplicações industriais (MEDEIROS et al., 2012) e possui vasta aplicação, pois apresenta fácil síntese, alta estabilidade ambiental, alto rendimento reacional, baixo custo da anilina, capacidade de modificação das propriedades mecânicas, eletromagnéticas e solubilidade em função de ácido dopante, além de propriedades adsorventes. Contudo, pelo fato de possuir difícil processamento, não se fundir com facilidade e ter baixa solubilidade em solventes comuns, apresenta limitada aplicação. Buscando solucionar essa limitação, faz-se a inserção de ácidos em sua estrutura que possuem funções de dopantes e compatibilizantes, aumentando a solubilidade da PANI em solventes orgânicos e a afinidade da mesma com outras matrizes poliméricas (MATTOSO; 1996;

COSTA, SOUZA.; 2014; ZHOU et al, 2013; SOUZA, 2015). PANI possui diferentes estados de oxidação, sendo condutora somente em estados não completamente oxidados, protonados e portadores de carga como é o caso da forma sal esmeraldina. Essa situação ocorre quando a PANI sofre dopagem por protonação, ou seja, reação de oxidação-redução por meio da adição de ácidos (MEDEIROS et al., 2012). Quando em estado condutor, PANI se comporta como um semicondutor do tipo p (GEETHALAKSHMI, MUTHUKUMARASAMY, BALASUNDARAPRABHU, 2016), cujos componentes majoritários se devem à presença de lacunas (CALLISTER, 2008).

Blendas de quitosana que possam ser utilizadas como embalagem inteligente, infelizmente apresentam o inconveniente de tempos de respostas lentos atribuídos a lenta taxa de difusão e à dificuldade de controlar o processamento das respostas. Contudo, tais desvantagens são resolvidas com a incorporação de polianilina (PANI) à matriz das blendas, pois PANI apresenta rápida resposta quando submetida a um potencial eletroquímico e, sua adição às blendas, diminui o tempo de resposta das mesmas. Quando se mistura quitosana e PANI duas vantagens estão sendo incorporadas às blendas: a rápida resposta da PANI e a grande magnitude de resposta da quitosana. (THANPITCHA et al., 2010). Dessa forma, unir esses dois polímeros em uma única blenda se mostra extremamente vantajoso.

Pesquisas utilizando as blendas quitosana/PANI na área de alimentos têm se concentrado no desenvolvimento de métodos de identificação da qualidade dos alimentos através, por meio da determinação do frescor, da deterioração microbiana e das deteriorações geradas pelo oxigênio e pelo calor (MUSTAPHA et al., 2016).

Dessa maneira, o presente trabalho teve como objetivo estudar o desenvolvimento de blendas condutoras feitas a partir do polímero biodegradável quitosana e PANI dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) de modo a possibilitar o desenvolvimento de embalagens condutoras e inteligentes que ajudem a monitorar as condições nas quais os alimentos estão expostos e, com isso, tentar reduzir o desperdício dos mesmos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

O polímero biodegradável quitosana foi adquirido da Polymar Ciência e Nutrição S/A (Fortaleza, Brasil), a qual possui peso molecular (PM = 71,3 kDa) e um grau de desacetilação de 85,9%. Ácido acético glacial foi obtido pela *Sigma Aldrich* (São Paulo, Brasil) e usado

como solvente para a quitosana. O Glutaraldeído P.S. (sol. 25% em água) foi adquirido da empresa VETEC Química Fina (Brasil).

2.2 Planejamento Experimental

Os filmes foram produzidos a partir de planejamento fatorial com 3 repetições, cujas variáveis foram: concentrações de PANI (80 mg/mL e 100 mg/mL) e glutaraldeído (0 mL ou $6,25 \times 10^{-3}$ μL – valor estimado) como explicitado na Tabela 1 a seguir. A concentração de quitosana utilizada foi de 2 % em relação ao volume de solução.

Tabela 1 – Identificações dos filmes de Quitosana e PANI.

Identificação dos Filmes	Volume de Glutalaldeído (μL)	Concentração de PANI (mg/mL)
Cs2.PANI20	0	20
Cs2.PANI40	0	40
Cs2.PANI60	0	60
Cs2.PANI80	0	80
Cs2.PANI100	0	100
Cs2.Glut.PANI20	$6,25 \times 10^{-3}$ *	20
Cs2.Glut.PANI40	$6,25 \times 10^{-3}$ *	40
Cs2.Glut.PANI60	$6,25 \times 10^{-3}$ *	60
Cs2.Glut.PANI80	$6,25 \times 10^{-3}$ *	80
Cs2.Glut.PANI100	$6,25 \times 10^{-3}$ *	100

*valor estimado

Fonte: Da Autora (2018).

2.3 Preparação dos filmes

A PANI foi sintetizada conforme metodologia expressa no artigo anterior.

Os filmes de quitosana também foram produzidos no Laboratório de Embalagens da UFLA, pelo método *casting* e desenvolvidos de acordo com Zhong, Song e Li (2011), com modificações. A solução filmogênica foi preparada dissolvendo 2% (v/v) de quitosana e 2% (v/v) de ácido acético em água destilada e submetida à agitação magnética por 1 hora a 24°C. Após isso, a solução foi deixada em repouso durante 6 horas para a completa dissolução das substâncias. A solução filmogênica foi centrifugada a 3300 rpm por 10 minutos a fim de retirar as impurezas presentes na quitosana sendo que o precipitado foi descartado e o sobrenadante foi misturado a PANI e submetido a agitação magnética por 12 horas. Por fim, alíquotas de 10 mL foram vertidas em placas de Petri com 6 cm de diâmetro, onde

permaneceram por 48 horas até que a total evaporação do solvente, sendo o resultado final um filme de coloração verde esmeralda.

Nos filmes de quitosana em que se teve a utilização de glutaraldeído (Glut), o mesmo foi adicionado juntamente com a quitosana e o ácido acético.

2.4 Condutividade

Com o objetivo de descartar as formulações que não apresentaram bons comportamentos de condutividade, realizou-se estimativas da resistência elétrica para todas as formulações e com ajustes matemáticos, obtiveram-se os valores de condutividade. Para isso, foi utilizado o Multímetro Digital HM-2090 da empresa Hikari® e as medidas foram realizadas colocando-se as pontas de prova equidistantes 1 cm e anotando-se os valores após 10 segundos.

Fisicamente, pode-se definir a resistência elétrica como:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} \quad (1)$$

onde: R = resistência elétrica, ρ é a resistividade elétrica, L é o comprimento e A é a área da seção transversal.

Além disso, a condutividade elétrica (σ) é definida como o inverso da resistividade como expresso na Equação 2:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2).$$

Dessa maneira, pode-se redefinir a condutividade térmica como:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A} \quad (3)$$

sendo L igual a 1 cm, A o produto do diâmetro das pontas de prova pela espessura do filme.

2.5 Efeito Hall

A medição das grandezas elétricas por meio do Efeito Hall foi realizada no Laboratório de Eletrônica Orgânica da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

Para a medição precisa das propriedades elétricas das amostras que apresentaram os melhores resultados nas medidas efetuadas com o multímetro foi utilizado o sistema de

medição Hall, modelo HMS-3000, fabricado pela Ecopia®. Com esse instrumento foi possível realizar medições em 300 K (temperatura ambiente).

O sistema de teste é composto por recipiente que mantém as condições térmicas para realização das medições, porta amostras modelo SPCB-01 e placa com conexão para os contatos do porta amostras. O porta amostras é uma placa de circuito impresso com quatro grampos de ouro (pontas de prova) utilizados para prender a amostra na placa e aplicar a técnica de Van der Pauw. As amostras devem ter dimensões superficiais de aproximadamente 5 mm x 5 mm até 30 mm x 30 mm, e espessura máxima 5,5 mm. Os filmes sintetizados a partir de quitosana e PANI foram cortados em dimensões 5 mm x 5 mm e utilizados para realizar as medições.

O equipamento utilizado para medir o Efeito Hall apresenta como valores de saídas algumas grandezas, dentre elas a condutividade (σ) dada em S/cm e o coeficiente Hall (R_H) dado em cm^3/C . A partir o valor do coeficiente Hall é possível aferir sobre os portadores de carga majoritários, pois:

$$R_H = -\frac{1}{n.e} \quad (4)$$

onde n é a densidade das cargas e e é a carga fundamental.

Dessa forma, se o R_H for positivo, significa que suas cargas são majoritariamente negativas, ou seja, um semicondutor do tipo n e, se R_H for negativo que suas cargas são majoritariamente positivas, ou seja, um semicondutor do tipo p (KITTEL, 2016).

Os parâmetros utilizados no equipamento para medição do Efeito Hall foram: corrente elétrica de 2,0 μA e campo magnético de 0,564 T.

2.6 Microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises morfológicas foram feitas por meio das técnicas de microscopia. Ambas as técnicas foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) da UFLA. A microscopia óptica (MO) foi realizada por meio do Microscópio Estereoscópio SMZ 1500 (*Nikon*, Japão). Por sua vez, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no microscópio LEO EVO 40 XVP (*Zeiss*, Cambridge, Inglaterra), com voltagem de aceleração de 15 kV. Para a MEV, as amostras apresentavam aproximadamente 2 mm x 2 mm, foram fixadas em *stubs* por meio de fita adesiva dupla face de carbono, e revestidas por banho de ouro sob vácuo (metalização).

2.7 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman (RAMAN)

As técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman (RAMAN) foram utilizadas para obter informações estruturais dos filmes.

As análises de FTIR foram realizadas Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química da UFLA no equipamento Spectrometers Variam 600-IR Series, com acessório GladiATR acoplado da PIKE technologies para análises de ATR e com cristal de diamante. A faixa espectral foi de 4000 a 400 cm^{-1} com número de escaneamentos igual a 32 e resolução de 4 cm^{-1} .

As análises de RAMAN foram realizadas no Departamento de Física da UFLA em aparelho LabRAM HR Evolution - Raman Spectrometer (*Horiba Scientific*, Japão) com laser de comprimento de onda de 532 nm e faixa espectral entre 20 a 3500 cm^{-1} .

2.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi usada para estudar a estabilidade térmica dos filmes. A TGA foi realizada na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química da UFLA em aparelho DTG60H/60A-SHIMADZU (*Shimadzu Corporation*, Japão) com sistema registrador TA-60WS e controlador de vazão e atmosfera de forno FC-60A. A análise foi realizada sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min, aquecimento de 40 a 900 °C, razão de aquecimento de 10 °C/min.

2.9 Análise Estatística

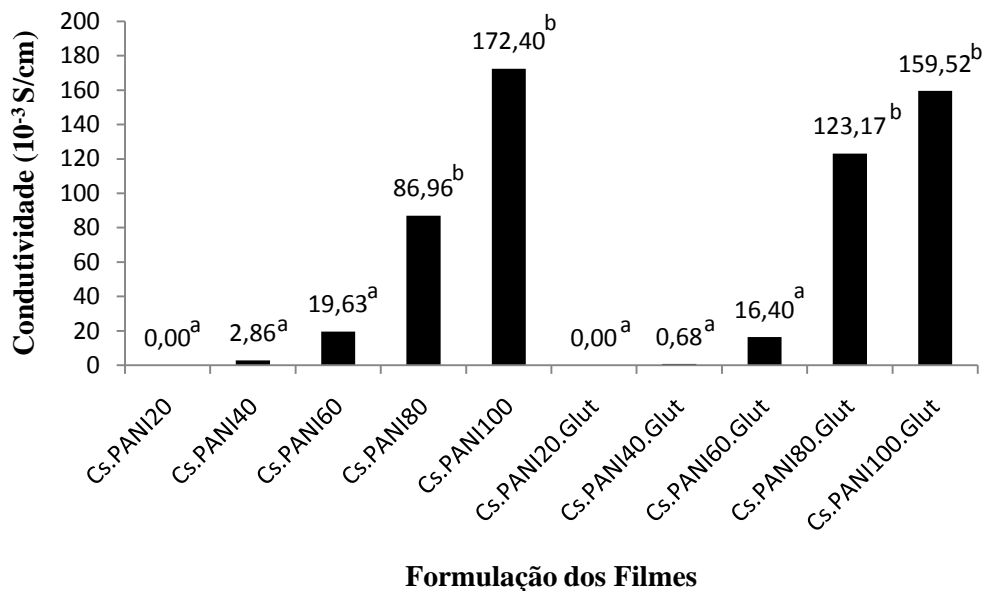
Os dados da análise realizada no Multímetro e a análise de efeito Hall e Condutividade foram submetidos à análise de variância (ANOVA) utilizando o software SISVAR (Brasil) ($p < 0,05$) e as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey. Para os resultados de FTIR, RAMAN, TGA, MO e MEV foram realizadas análises descritivas.

3 RESULTADOS

3.1 Condutividade

A partir desses filmes, foi realizada uma estimativa no valor de condutividade através da utilização do multímetro, como descrito no item 2.5, sendo o diâmetro das pontas de prova com valor de 1,93 mm. Os valores obtidos na estimativa estão apresentados no Gráfico 1 que segue.

Gráfico 1- Valores das Médias de Condutividades para as Diferentes Formulações dos Filmes de Quitosana e PANI.



Legenda: médias observadas na coluna com letras diferentes diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$).

Fonte: Da Autora (2018).

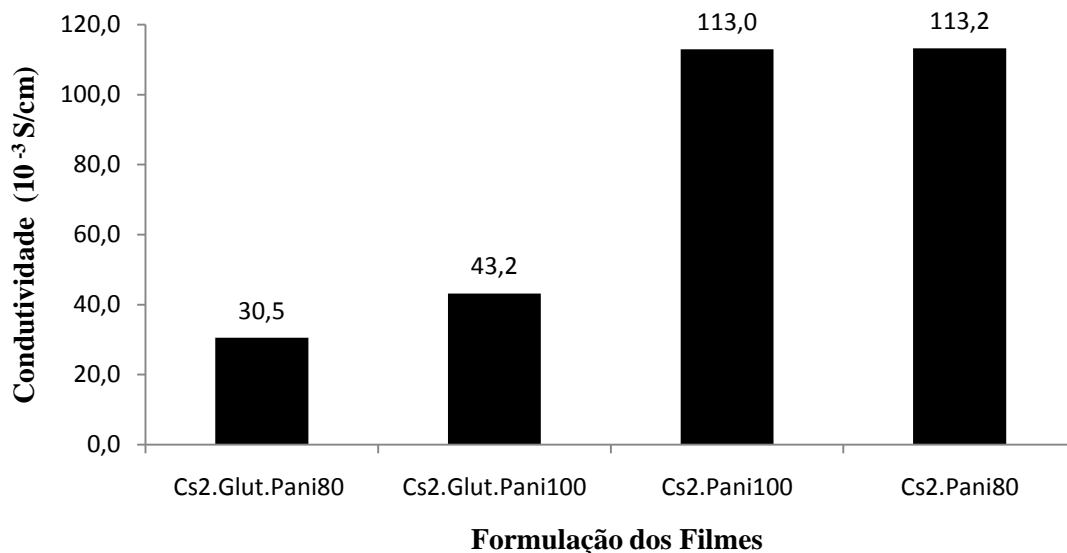
Observa-se que as formulações contendo quitosana e PANI em concentrações de 80 e 100 mg/mL bem como as formulações contendo quitosana, glutaraldeído e PANI em concentrações de 80 e 100 mg/mL foram as que apresentaram maiores valores de condutividade, sendo que seus valores diferiram significativamente dos demais no Teste de Média para um nível de significância de 5%. Como os valores apresentados por tais formulações diferem enormemente das demais, as análises posteriores foram realizadas com

apenas essas quatro formulações no intuito de diminuir o número de formulações a serem estudadas.

3.2 Efeito Hall

Sabendo que os valores obtidos através do multímetro apresentam muitos erros e, por isso, podem ser considerados apenas estimativas, foi realizada análise de Condutividade utilizando o Efeito Hall a uma temperatura de 300K. Os resultados apresentados através dessa técnica podem ser observados no Gráfico 2 que segue abaixo:

Gráfico 2 - Valores das Médias de Condutividades para as melhores Formulações dos Filmes de Quitosana e PANI segundo Efeito Hall.



Fonte: Da Autora (2018).

A condutividade dos filmes variou entre $30,53 \times 10^{-3}$ S/cm a $113,20 \times 10^{-3}$ S/cm, sendo que as melhores formulações são as que não fazem uso do glutaraldeído. Os valores encontrados são maiores do que os observados por Yavuz, Uygun e Bhethanabotla (2009) que obtiveram condutividade no valor de $7,73 \times 10^{-5}$ S/cm ao sintetizar quitosana e PANI dopada com ácido clorídrico e também maiores dos que os valores encontrados por Rao e Ramaprasad (2007) ao estudarem blendas de quitosana e PANI pseudo-dopadas com ácido clorídrico. Thanpitcha et al. (2010) ao estudarem condutividade elétrica de PANI em blendas com quitosana com 0,5 M de diferentes tipos de ácido - dentre eles não havia o DBSA - obtiveram valores de condutividade entre 10^{-6} S/cm e 10^{-4} S/cm. Thanpitcha et al. (2006)

estudando o comportamento da condutividade em blendas de quitosana e PANI ao variar as concentrações de ácido clorídrico utilizado como dopante também não obtiveram valores maiores do que os encontrados no presente estudo, uma vez que os resultados encontrados por esses pesquisadores variaram entre 10^{-8} S/cm e 10^{-5} S/cm. Todavia, Marcasuzaa et al. (2010) ao estudar hidrogéis de quitosana, polianilina e glutaraldeído como agente reticulante obtiveram valores de condutividade acima de 10^{-2} S/cm em todas as formulações testadas, o que vai ao encontro dos valores encontrados nesse estudo.

Pela análise do coeficiente Hall (R_H) foi possível saber quais são os portadores de carga majoritários de cada formulação dos filmes estudados. Observa-se, na Tabela 1, que em todas as formulações, os portadores de carga são majoritariamente negativos. Ao se comparar os resultados abaixo com os encontrados para a PANI pura (Tabela 3- Artigo 1) é possível verificar que, no primeiro caso, os portadores de carga majoritários são negativos e no segundo caso são positivos. Este fato demonstra que ocorreu interação entre os componentes das blendas que têm por base a quitosana uma vez que a condução elétrica deixou de ser devido a presença de lacunas e passou a ser devido a presença de elétrons, ocorrendo modificação na estrutura.

Tabela 1- Valores de Coeficiente Hall e tipos de portadores Valores de carga dos Filmes de Quitosana e PANI.

Identificação dos Filmes	Coeficiente Hall (cm³/C)	Portador de Carga
Cs2.Glut.PANI100	7,65 ^a	Negativo
Cs2.PANI100	16,98 ^b	Negativo
Cs2.Glut.PANI80	41,39 ^c	Negativo
Cs2.PANI80	88,46 ^d	Negativo

Legenda: médias observadas na coluna com letras diferentes diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$).

Fonte: Da Autora (2018).

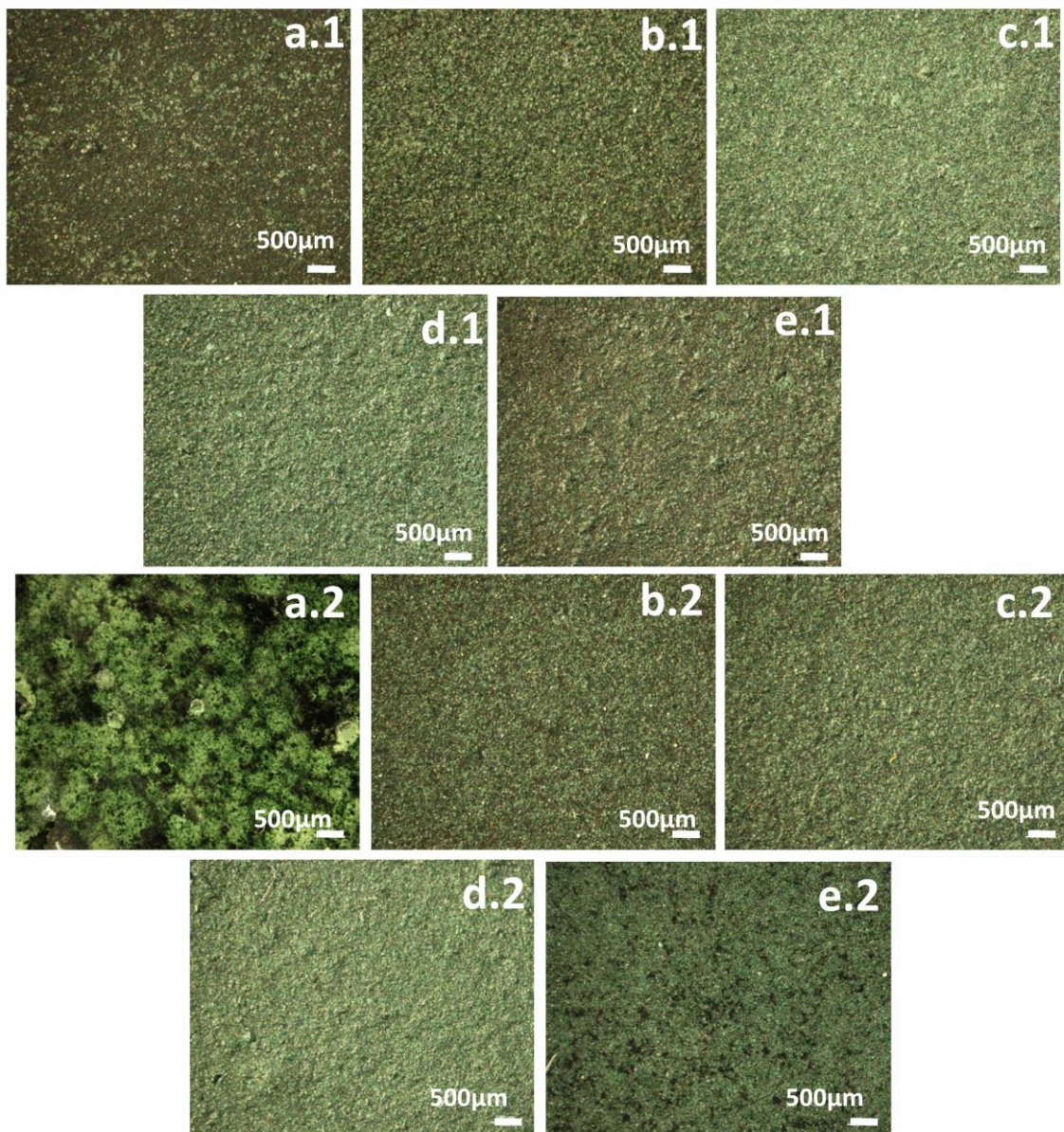
Como o coeficiente Hall (R_H) é inversamente proporcional a densidade das cargas (n) conforme expresso na Equação 4 e pela observação dos dados apresentados na Tabela 1, é possível observar que quanto maior a concentração de PANI, ou seja, quanto maior a densidade das cargas, menor o valor do coeficiente Hall. Além disso, também é possível observar que as formulações com presença de glutaraldeído apresentam menores valores de coeficiente Hall do que as que não possuem a presença desse composto. Isso se deve ao fato do glutaraldeído ser um agente reticulante promovendo uma maior agregação entre as entre os componentes, levando uma diminuição na espessura do mesmo (COSTA JR. et al., 2008; MARCASUZAA et al., 2010; PORTO, 2007). Assim, os filmes com glutaraldeído

apresentam maiores concentrações de carga e menores valores de coeficiente Hall quando comparados aos filmes sem glutaraldeído.

3.3 Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MO foi realizada para todas as formulações e as imagens obtidas podem ser observadas a seguir (Figura 1):

Figura 1 – MO dos filmes de Cs 2% e PANI em diferentes concentrações.

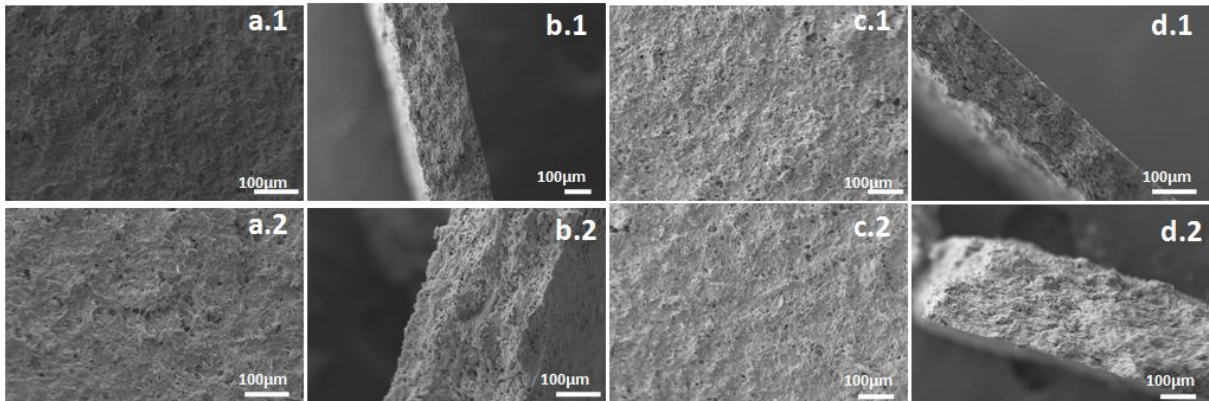


Legenda: a.1 – Cs2.PANI20; b.1- Cs2.PANI40; c.1- Cs2.PANI60; d.1- Cs2.PANI80; e.1- Cs2.PANI100; a.2- Cs.PANI20.Glut; b.2- Cs2.PANI40.Glut; c.2- Cs2.PANI60.Glut; d.2- Cs2.PANI80.Glut; e.2- Cs2.PANI100.Glut

Fonte: Da Autora (2018).

A partir da análise da MO é possível observar uma homogeneidade dos filmes. A MEV permitiu estudar mais detalhadamente a morfologia dos filmes. A Figura 2 representa as fotomicrografias das superfícies e de cortes transversais dos filmes, para as concentrações de 80 mg/mL e 100 mg/mL de polianilina.

Figura 2 – MEV de superfície e transversal para filmes de quitosana 2% e PANI.



Legenda: a.1- fotomicrografia de superfície para 80 mg/mL de PANI; a.2- fotomicrografia de superfície para 100 mg/mL de PANI; b.1- fotomicrografia de corte transversal para 80 mg/mL de PANI; b.2- fotomicrografia de corte transversal para 100 mg/mL de PANI; c.1- fotomicrografia de superfície para glutaraldeído e 80 mg/mL de PANI; c.2- fotomicrografia de superfície para glutaraldeído e 100 mg/mL de PANI; d.1- fotomicrografia de corte transversal para glutaraldeído e 80 mg/mL de PANI; d.2- fotomicrografia de corte transversal para glutaraldeído e 100 mg/mL de PANI. Fonte: Da Autora (2018).

Observa-se que a concentração de polianilina não afeta na morfologia dos filmes, pois há uma dispersão homogênea dos polímeros utilizados. No que diz respeito à superfície, os filmes exibiram superfícies rugosas.

Thanpicha et al. (2006), ao obterem fotomicrografias de MEV em blendas de quitosana e polianilina com diferentes concentrações do polímero condutor também observaram que a concentração da PANI não interferiu na dispersão da mesma sobre a matriz polimérica e as fotomicrografias de superfícies também mostraram superfícies irregulares das blendas. Yavuz, Uygun e Bhethanabotla (2009), em microscopia eletrônica de varredura de blenda de quitosana e PANI dopada com ácido clorídrico, observaram superfície rugosa da blenda assim como no estudo em questão.

Quando a espessura dos filmes foi medida através do MEV, é possível observar que a quantidade de glutaraldeído foi efetiva na ação reticulante, pois os resultados expressos na Tabela 2 demonstraram que a espessura dos filmes aumenta com a concentração de PANI e é menor em formulações com glutaraldeído. Tais resultados corroboram os resultados encontrados para o Coeficiente Hall.

Tabela 2 – Valores de Espessuras de Diferentes Formulações dos Filmes de Quitosana e PANI obtidos através da MEV.

Identificações dos Filmes	Média das Espessuras (μm)
Cs2.PANI80	220,00 ^a
Cs2.PANI80.Glut	139,73 ^b
Cs2.PANI100	287,90 ^c
Cs2.PANI100.Glut	220,20 ^d

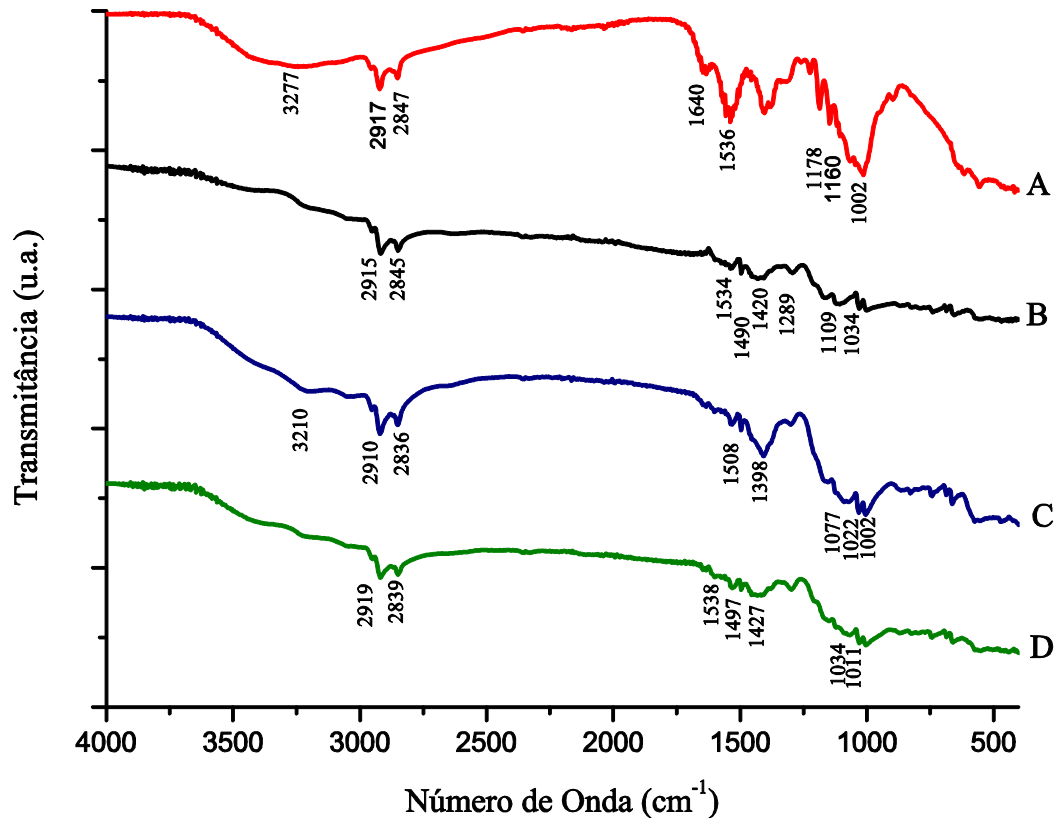
Legenda: médias observadas na coluna com letras diferentes diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$).

Fonte: Da Autora (2018).

3.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia Raman (RAMAN)

O resultado da FTIR é demonstrado na Figura 3.

Figura 3 - FTIR o filme de quitosana (A), PANI (B), blenda quitosana/PANI (C) e blenda quitosana/PANI/glutaraldeído (D).



Fonte: Da Autora (2018).

Na espectroscopia dos filmes de quitosana, a banda em 1002 cm^{-1} corresponde à ligação C-O. As bandas em 1160 e 1178 cm^{-1} representam a ligação C-O-C. A banda 1536 cm^{-1} corresponde às ligações NH_2 , já a banda 1640 cm^{-1} representa as ligações de grupos C=O

e C-N da amida primária. Por sua vez, as bandas 2847 e 2917 cm^{-1} se referem às vibrações das ligações CH_2 e a banda larga em 3277 cm^{-1} corresponde às ligações O-H da água (BONI et al., 2018; DOSHI et al., 2018; JAMAL et al., 2018).

No caso da polianilina, como já dito anteriormente, as bandas em 1109 e 1034 cm^{-1} são devido à ligação S=O do ácido sulfônico advindo do dopante. A banda 1289 cm^{-1} se deve a deformação angular da ligação C-N. As bandas 1490 e 1420 cm^{-1} são graças à ligação C=C no anel benzeno e a banda 1534 cm^{-1} é graças à ligação C=C no anel quinóide. As bandas 2845 e 2915 cm^{-1} representam as vibrações da ligação C-H do DBSA (GALIANI et al.; 2007; MAGALHÃES et al; 2011; PRUDÊNCIO, CAMILO E FAEZ; 2014).

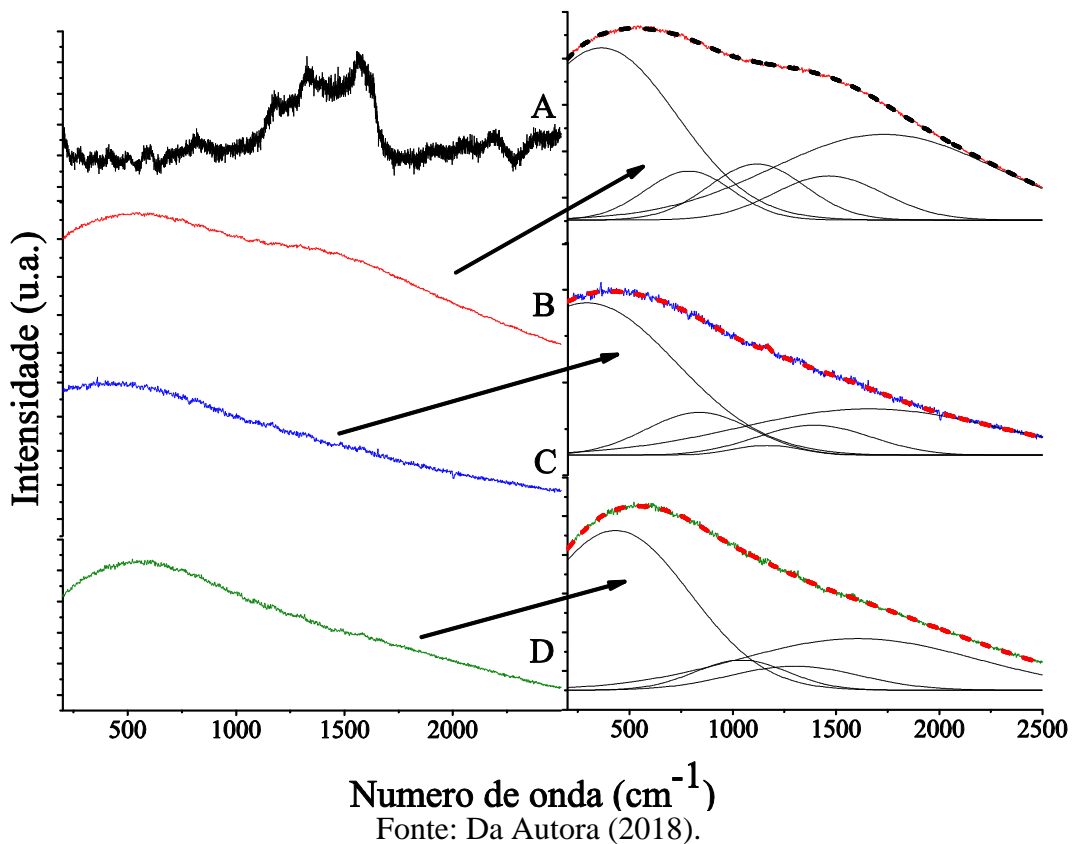
Na espectroscopia da blenda quitosana/PANI, é possível observar as bandas características desses dois compostos. As bandas em 1022 e 1077 cm^{-1} são devido à ligação S=O do ácido sulfônico advindo do dopante da PANI. A banda em 1398 cm^{-1} se deve à ligação C=C no anel benzeno e a banda em 1508 cm^{-1} corresponde à ligação C=C no anel quinóide, ambos típicos da polianilina e nos quais foi possível observar um deslocamento das mesmas, evidenciando a interação entre quitosana e PANI. As bandas 2836 e 2910 cm^{-1} representam as vibrações da ligação C-H do DBSA. A banda em 1002 cm^{-1} corresponde à ligação C-O e a banda em 1544 cm^{-1} às ligações NH_2 , ambas da quitosana. Já a banda larga em 3210 cm^{-1} se deve às ligações O-H presente na quitosana (KARPURARANJITH; THAMBIDURAI, 2016; RAMAPRASAD et al., 2009; YAVUZ; UYGUN; BHETHANABOTLA, 2009).

Observa-se na espectroscopia da blenda quitosana/PANI/glutaraldeído, o desaparecimento da banda 1109 cm^{-1} observada na espectroscopia da PANI, indicando a ocorrência de reação entre os componentes da blenda. Também foi possível observar a manutenção das bandas referentes às estruturas quinóides (1538 cm^{-1}) e benzenóides (1497 cm^{-1}) que são típicas da polianilina em seu estado condutor, bem como as bandas 1034 cm^{-1} , 2839 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} nas quais, a primeira banda caracteriza ligação S=O e as duas últimas caracterizam as ligações C-H do DBSA (GALIANI et al.; 2007; MAGALHÃES et al; 2011; PRUDÊNCIO, CAMILO E FAEZ; 2014). As bandas 3203 cm^{-1} e 3412 cm^{-1} que correspondem às ligações N-H e às ligações O-H, respectivamente, do glutaraldeído. O desaparecimento da banda 1619 cm^{-1} que representava as ligações de grupos C=O e C-N da amida primária presentes na quitosana (BONI et al., 2018; DOSHI et al., 2018; JAMAL et al., 2018) é outro indício da reação entre os componentes da blenda. Ocorreu o desaparecimento da banda 1545 cm^{-1} que indicava a ligação N-H das aminas primárias da quitosana. Observou-se um deslocamento da banda 1400 cm^{-1} para 1427 cm^{-1} que correspondem à ligação C=N da

estrutura da quitosana, além de uma diminuição significativa na banda 1011 cm^{-1} que diz respeito à ligação β -1,4-glicosídica, indicando outra vez a reação entre os componentes da blenda (JI et al., 2017; KABAY; CAN; MUTLU, 2017; MAHMOODI; MOKHTARI-SHOURIJEH; GHANE-KARADE, 2017; PAULRAJ et al., 2017).

O resultado da RAMAN é demonstrado na Figura 4.

Figura 4 – RAMAN para a PANI (A), o filme de quitosana (B), blenda quitosana/PANI (C) e blenda quitosana/PANI/glutaraldeído (D).



O espectro Raman para a PANI dopada com DBSA foi analisado no Artigo 1.

Para a quitosana, a deconvolução mostra a presença das bandas em: 415 cm^{-1} correspondente ao alongamento da ligação OH e do anel piranóide; 562 cm^{-1} se refere à vibração fora do plano do anel piranóide; 834 cm^{-1} é relativo ao anel piranóide, ao grupo CH_2 e a ligação C-N, todos os três vibrando fora do plano; a banda com pico em 1118 cm^{-1} correspondendo a vibração fora do plano das ligações C-O-C, C-O-H, C- CH_2 , -CH, CH_3 e ao alongamento das ligações C-N e C-C; a banda em 1377 cm^{-1} é característica do grupo acetamida e apresenta vibração fora do plano das ligações C- H_2 , C-H, O-H e CH do anel piranóide, além da torção dos grupos CH_2 e CH_3 dos grupamentos amidas. Por último, há a

presença de uma banda em 1673 cm^{-1} relativa ao grupo carbonilo com vibrações fora do plano da ligação C-O da amida primária e o alongamento da ligação C=O das ligações peptídicas (BHATT; SREEDHAR; PADMAJA, 2017; CAO et al., 2017; J.; M.G., 2017).

Quando se analisa o RAMAN da blenda quitosana/PANI a partir da deconvolução, observa-se uma banda em 239 cm^{-1} que provavelmente é consequência da interação das bandas 413 cm^{-1} da PANI e 415 cm^{-1} da quitosana que, ao interagirem, se deslocaram. A banda em 640 cm^{-1} corresponde ao deslocamento da vibração fora do plano do anel piranóide da quitosana. A banda em 966 cm^{-1} também corresponde a um deslocamento de ligações da quitosana que é relativa ao anel piranóide, ao grupo CH_2 e a ligação C-N, todos os três vibrando fora do plano (BHATT; SREEDHAR; PADMAJA, 2017; CAO et al., 2017; J.; M.G., 2017). Já as bandas 1175 cm^{-1} e 1454 cm^{-1} correspondem a deslocamentos de bandas da PANI. A primeira banda é relativa ao deslocamento da deformação do C-H anel quinóide ou benzeno e a segunda banda é relativa ao deslocamento do alongamento da ligação C=C. A banda em 1323 cm^{-1} é correspondente ao alongamento da ligação C-N⁺ (associado a protonação da PANI) (DESHMUKH et al., 2018; MÜLLER et al., 2011; OGURTSOV et al., 2015; SHAKOOR; RIZVI, 2009; WANG et al., 2018). Em todos os casos em que foram observados deslocamentos, é possível inferir que houve interação entre a quitosana e a PANI ao formarem a blenda.

O RAMAN da blenda quitosana/PANI/glutaraldeído também foi tratado pela técnica de deconvolução obtendo bandas com picos em 432 cm^{-1} , 767 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} , 1299 cm^{-1} , 1301 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} e 1606 cm^{-1} . Em 432 cm^{-1} é consequência da interação das bandas 413 cm^{-1} da PANI e 415 cm^{-1} da quitosana que, ao interagirem, se deslocaram. Em 767 cm^{-1} é a deformação do anel benzeno da PANI. Em 1042 cm^{-1} é consequência da interação entre as bandas 1118 cm^{-1} da quitosana e 1197 cm^{-1} da PANI. As bandas 1299 cm^{-1} e 1301 cm^{-1} são relativas ao alongamento da ligação C-N⁺ (associado a protonação da PANI). Enquanto que as bandas 1605 cm^{-1} e 1606 cm^{-1} correspondem ao deslocamento da amida primária presente na quitosana (BHATT; SREEDHAR; PADMAJA, 2017; CAO et al., 2017; DESHMUKH et al., 2018; J.; M.G., 2017;; MÜLLER et al., 2011; OGURTSOV et al., 2015; SHAKOOR; RIZVI, 2009; WANG et al., 2018). Assim como na blenda anterior, os deslocamentos observados permitem inferir que ocorreu interação entre a quitosana e a PANI ao formarem a blenda.

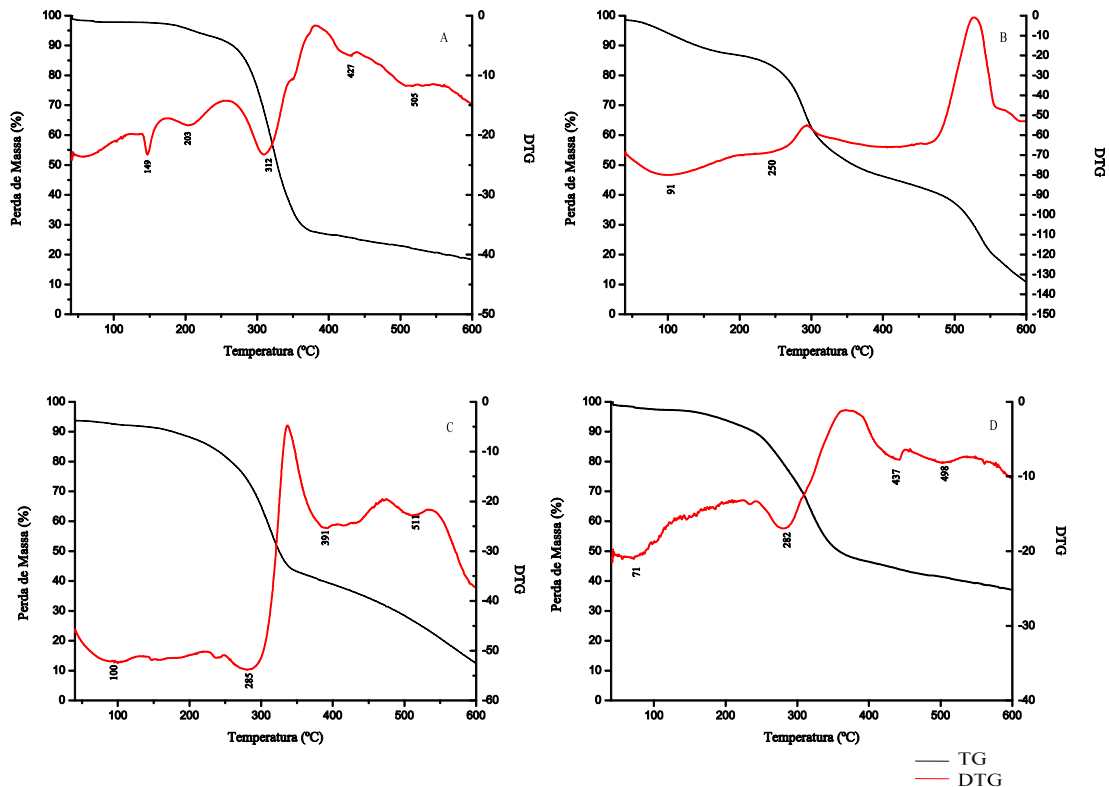
Ao se comparar a RAMAN da quitosana, da blenda quitosana/PANI e quitosana/PANI/glutaraldeído é possível observar que nas duas primeiras há muitas vibrações fora do plano características da estrutura tridimensional da quitosana. Todavia, quando faz uso do glutaraldeído na formulação da blenda, o número de vibrações fora do plano é

reduzido, devido à ação reticulante do mesmo. Em adição a isto, há a intensidade das bandas observadas que são maiores em ausência de glutaraldeído, uma vez que o glutaraldeído reticula a blenda e reduz a intensidade das bandas. Esses fatos reforçam os resultados expressos na Tabela 2, na qual estão descritas as médias das espessuras dos filmes obtidas através da MEV. Nessa tabela foi possível observar que a quantidade de glutaraldeído foi efetiva na ação reticulante, pois o Teste de Média realizado segundo Tukey a 5% de significância demonstrou que a espessura dos filmes é menor em formulações com glutaraldeído. Além disso, há corroboração com os resultados encontrados para o coeficiente Hall (Tabela 1), nos quais as formulações com presença de glutaraldeído apresentam menores valores de coeficiente Hall, na medida em que os filmes com glutaraldeído apresentam maiores concentrações de carga e, conseqüentemente, menores valores de coeficiente Hall. No estudo do coeficiente Hall também foi observado diferença estatística entre as formulações com e sem glutaraldeído ao se realizar o teste de Tukey a 5% de significância.

3.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) foram realizadas com o objetivo de se determinar a estabilidade térmica das blendas. As curvas resultantes das análises estão representadas na Figura 5.

Figura 5 – TGA para a PANI (A), o filme de quitosana (B), blenda quitosana/PANI (C) e blenda quitosana/PANI/glutaraldeído (D).



Fonte: Da Autora (2018).

Para a PANI, conforme já analisado no Artigo 1, o pico cuja temperatura máxima de degradação é em 149 °C é atribuído a evaporação da água que se encontra fortemente ligada a PANI. As temperaturas de degradação de 203 °C, 312 °C e 427 °C são devido a degradação do agente dopante DBSA e grupos orgânicos do PANI. Enquanto que a temperatura máxima em 505 °C, corresponde ao pico de degradação atribuído à carbonização da PANI acompanhado da remoção de N e H elementos. (MINI et al., 2016; RAMAPRASAD et al., 2009; RAMAPRASAD; RAO, 2017; THANPITCHA et al., 2006; THANPITCHA et al., 2010; XIONG et al., 2017).

Para a quitosana, as análises de TGA e DTG demonstraram temperaturas de degradação máxima em 91 °C e 250 °C. A 91 °C observa-se a evaporação da água, enquanto que a 250 °C pode ser resultado da eliminação e vaporização de voláteis compostos devido à desidratação adicional da água e à degradação (térmico e oxidativo) da quitosana graças à desacetilação e à despolimerização (ALTDNKAYA et al., 2018; HAI; SUGIMOTO, 2018; THANPITCHA et al., 2006; THANPITCHA et al., 2010).

Na blenda quitosana e PANI, ocorrem perda de massa em quatro temperaturas: 100 °C, 285 °C, 391 °C e 511 °C. A primeira perda é correspondente à perda de água e a segunda perda é correspondente à desacetilação e despolimerização da quitosana, a terceira e quarta perdas correspondem à degradação das cadeias da PANI (ABBASIAN et al., 2017; THANPITCHA et al., 2006; THANPITCHA et al., 2010). A última temperatura de degradação não sofreu um deslocamento quando comparada à PANI pura, corroborando os elevados valores de condutividade obtidos nessa blenda (Gráfico 3). Bem como o deslocamento dos demais picos de temperaturas máximas de degradação evidencia a ocorrência de reação entre a quitosana e a PANI.

Já a blenda composta por quitosana, PANI e glutaraldeído apresenta degradação térmica em quatro etapas cujas temperaturas máximas são em 71 °C, 282 °C, 437 °C e 498 °C. Em 71 °C tem-se a evaporação da água. Como ocorreu uma diminuição brusca na temperatura de evaporação da água quando comparada à PANI e à quitosana separadamente, pode-se concluir que ocorreu interação entre os componentes formadores da blenda de modo que ocorreu a redução da estabilidade térmica da água e a mesma pode ter iniciado sua degradação em alguma reação que tenha ocorrido durante o processo de formação da blenda. Em 282 °C ocorre a degradação (térmico e oxidativo) da quitosana graças à desacetilação e à despolimerização. Nesse caso, diferentemente da água, observou-se um aumento da estabilidade da quitosana devido ao aumento da temperatura de degradação (ALTDNKAYA et al., 2018; HAI; SUGIMOTO, 2018; THANPITCHA et al., 2006; THANPITCHA et al., 2010). Em 437 °C a degradação do agente dopante DBSA e dos grupos orgânicos da PANI. E em 498 °C ocorre à carbonização da PANI acompanhado da remoção de N e H da mesma (MINI et al., 2016; RAMAPRASAD et al., 2009; RAMAPRASAD; RAO, 2017; THANPITCHA et al., 2006; THANPITCHA et al., 2010; XIONG et al., 2017). No caso dessas duas últimas temperaturas de degradação, não há um deslocamento quando comparadas a PANI pura, fato que evidencia os elevados valores de condutividade obtidos nessa blenda conforme expresso no Gráfico 2.

4 CONCLUSÃO

As blendas apresentaram-se portadores de carga majoritariamente negativos, sendo que a condutividade dos filmes foi na ordem de 10^{-1} S/cm e as melhores formulações foram com 80 mg/mL e 100 mg/mL de PANI sem a presença de glutaraldeído. Este se apresentou

ser efetivo em seu papel reticulante, uma vez que as blendas que o possuíram apresentaram menores valores de espessuras e que diferiram significativamente em nível de 5% de significância pelo teste de Tukey. As análises morfológicas mostraram que as blendas são homogêneas e apresentaram uma única fase, além de mostrarem que a concentração da PANI não afetou a miscibilidade das blendas. As análises de espectroscopia demonstraram que ocorreu interação entre os componentes das blendas, uma vez que elas diferem das espectroscopias dos componentes das mesmas. A TGA mostrou também a interação dos compostos, pois as temperaturas dos picos de degradação térmica diferiram quando comparadas com seus compostos formadores, ocorrendo evidente deslocamento da temperatura máxima de evaporação de compostos voláteis e manutenção da temperatura máxima de degradação da PANI, fato que evidencia a manutenção das estruturas condutoras da PANI mesmo após a síntese das blendas. Essa manutenção das estruturas condutoras da PANI também foi observada nas análises estruturais, uma vez que na FTIR se mantiveram as bandas características das estruturas do anel benzeno ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$) e no anel quinóide da PANI ($\sim 1530\text{ cm}^{-1}$) e na RAMAN, se manteve a banda relativa a protonação da PANI ($\sim 1323\text{ cm}^{-1}$).

REFERÊNCIAS

- ABBASIAN, Mojtaba et al. Grafting of aniline derivatives onto chitosan and their applications for removal of reactive dyes from industrial effluents. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 95, p.393-403, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.075>.
- ALLOUI, Hajer et al. Alginate coatings containing grapefruit essential oil or grapefruit seed extract for grapes preservation. **International Journal Of Food Science & Technology**, [s.l.], v. 49, n. 4, p.952-959, 6 nov. 2013. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/ijfs.12387>.
- ALTDNKAYA, Emine et al. Characterization and analysis of motion mechanism of electroactive chitosan-based actuator. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 181, p.404-411, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.113>.
- BHATT, Ronak; SREEDHAR, B.; PADMAJA, P.. Chitosan supramolecularly cross linked with trimesic acid – Facile synthesis, characterization and evaluation of adsorption potential for chromium(VI). **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 104, p.1254-1266, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.067>.
- BONI, Fernanda Isadora et al. Mucoadhesive nanostructured polyelectrolytes complexes modulate the intestinal permeability of methotrexate. **European Journal Of Pharmaceutical Sciences**, [s.l.], v. 111, p.73-82, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejps.2017.09.042>.
- BONILLA, Jeannine et al. Effect of Chitosan Essential Oil Films on the Storage-Keeping Quality of Pork Meat Products. **Food And Bioprocess Technology**, [s.l.], v. 7, n. 8, p.2443-2450, 16 maio 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-014-1329-3>.
- CALLISTER, Jr., W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução 7ª edição*. LTC Editora, 2008, 704 pp.
- CAO, Lei et al. Fabrication of chitosan/graphene oxide polymer nanofiber and its biocompatibility for cartilage tissue engineering. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 79, p.697-701, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.056>.
- COSTA, Renata Cerruti da; SOUZA, Fernando Gomes de. Preparo de nanocompósitos maghemita e polianilina assistido por ultrassom. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 24, n. 2, p.243-249, 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.035>.
- COSTA JR., Ezequiel de Souza et al. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, v.31, n.6, p.1460-1466, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000600034>.

DESHMUKH, Megha A. et al. EDA modified PANI/SWNTs nanocomposite for determination of Ni(II) metal ions. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 537, p.303-309, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.026>.

DIAS, Marali Vilela et al. Development of chitosan/montmorillonite nanocomposites with encapsulated α -tocopherol. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 165, p.323-329, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.120>.

DIMA, Cristian et al. The kinetics of the swelling process and the release mechanisms of *Coriandrum sativum* L. essential oil from chitosan/alginate/inulin microcapsules. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 195, p.39-48, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.044>.

DOSHI, Bhairavi et al. Sodium salt of oleoyl carboxymethyl chitosan: A sustainable adsorbent in the oil spill treatment. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 170, p.339-350, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.163>.

GALIANI, Patrini Danielle et al. Compósitos de borracha natural com polianilina. **Polímeros**, [s.l.], v. 17, n. 2, p.93-97, jun. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282007000200007>.

GEETHALAKSHMI, D.; MUTHUKUMARASAMY, N.; BALASUNDARAPRABHU, R.. CSA-doped PANI/TiO₂ hybrid BHJ solar cells – Material synthesise and device fabrication. **Materials Science In Semiconductor Processing**, [s.l.], v. 51, p.71-80, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2016.05.006>.

HAI, Thien An Phung; SUGIMOTO, Ryuichi. Surface modification of chitin and chitosan with poly(3-hexylthiophene) via oxidative polymerization. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 434, p.188-197, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.197>.

J., Balaji; M.G., Sethuraman. Chitosan-doped-hybrid/TiO₂ nanocomposite based sol-gel coating for the corrosion resistance of aluminum metal in 3.5% NaCl medium. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 104, p.1730-1739, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.115>.

JAMAL, Arshad et al. Identification of anti-cancer potential of doxazocin: Loading into chitosan based biodegradable hydrogels for on-site delivery to treat cervical cancer. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 82, p.102-109, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.08.054>.

Jl, Xiaodi et al. Preparation and characterizations of a chitosan-based medium-density fiberboard adhesive with high bonding strength and water resistance. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 176, p.273-280, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.100>.

KABAY, Gözde; CAN, Gizem Kaleli; MUTLU, Mehmet. Amyloid-like protein nanofibrous membranes as a sensing layer infrastructure for the design of mass-sensitive biosensors. **Biosensors And Bioelectronics**, [s.l.], v. 97, p.285-291, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2017.06.016>.

KARPURARANJITH, M.; THAMBIDURAI, Sivalingam. Biotemplate-SnO₂ particles intercalated PANI matrix: Enhanced photo catalytic activity for degradation of MB and RY-15 dye. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 133, p.108-118, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdeggradstab.2016.08.006>.

KITTEL, Charles. Introdução à Física do Estado Sólido/Charles Kittel; tradução Ronaldo Sérgio de Biasi – [Reimpre.]. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

MAGALHÃES, Gleice S. L. et al. Síntese e Caracterização de Polianilina para Construção de Biossensor Eletroquímico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11., 2011, Campos do Jordão, SP. **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Campos do Jordão: Cbpol, 2011., p. 2560 - 2565. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/074/43074689.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2017.

MAHMOODI, Niyaz Mohammad; MOKHTARI-SHOURIJEH, Zahra; GHANE-KARADE, Asieh. Dye removal from wastewater by the cross-linked blend nanofiber and homogenous surface diffusion modeling. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, [s.l.], v. 36, n. 6, p.1634-1642, 16 abr. 2017. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/ep.12617>.

MARCASUZAA, P. et al. Chitosan-graft-Polyaniline-Based Hydrogels: Elaboration and Properties. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 11, n. 6, p.1684-1691, 14 jun. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/bm100379z>.

MATTOSO, Luis Henrique Capparelli. Polianilina: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**. São Carlos, SP, Brasil. v.19, n.4, p.388-399, 1996.

MEDEIROS, Eliton Souto et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores.: Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 2, n. 7, p.62-77, 2012. ISSN 1809-8797.

MINI, V. et al. Nanostructured multifunctional core/shell ternary composite of polyaniline-chitosan-cobalt oxide: Preparation, electrical and optical properties. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 170, p.90-98, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.023>.

MÜLLER, Franciélli et al. Desenvolvimento de membranas e filmes auto-suportados a partir de polianilina: síntese, caracterização e aplicação. **Polímeros**, [s.l.], v. 21, n. 4, p.259-264, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282011005000053>.

MUSTAPHA, Nooranis et al. Characterization of HEC/PANI Film as a Potential Electroactive Packaging with pH Sensor. **Sains Malaysiana**, Bangi, v. 45, n. 7, p.1169-1176, 2016.

OGURTSOV, Nikolay A. et al. Evolution and Interdependence of Structure and Properties of Nanocomposites of Multiwall Carbon Nanotubes with Polyaniline. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 120, n. 1, p.230-242, 22 dez. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08524>.

PAULRAJ, Michael Gabriel et al. Comparative studies of tripolyphosphate and glutaraldehyde cross-linked chitosan-botanical pesticide nanoparticles and their agricultural applications. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 104, p.1813-1819, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.043>.

PORTO, Ledilege Cucco. **Filmes Formados por Gelatina e Poli(acrilamida-co-ácido acrílico): Efeito da Composição, do Plastificante e Agente Reticulante nas Propriedades Térmicas, Mecânicas e Absorção de Água**. 2007. 95 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em: < <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/90528>>. Acesso em: 16 dez.2017.

PRUDÊNCIO, Leandro; CAMILO, Fernanda Ferraz; FAEZ, Roselena. Ionic Liquids as Plasticizer in Nitrile Rubber/Polyaniline Blends. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, n. 4, p.618-623, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140103>.

RAMAPRASAD, A.T. et al. Grafting of polyaniline onto the radiation crosslinked chitosan. **Synthetic Metals**, [s.l.], v. 159, n. 19-20, p.1983-1990, out. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.07.006>.

RAMAPRASAD, A. T.; RAO, Vijayalakshmi. Morphology and Miscibility of Chitin-Polyaniline Blend. **Current Science**, [s.l.], v. 112, n. 12, p.2415-2423, 25 jun. 2017. Current Science Association. <http://dx.doi.org/10.18520/cs/v112/i12/2415-2423>.

RAO, Vijayalakshmi; RAMAPRASAD, A. T.. Optical and conductivity studies of Pseudo-doped chitin-polyaniline blend. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 106, n. 1, p.309-313, 2007. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/app.26068>.

SHAKOOR, Abdul; RIZVI, Tasneem Zahra. Raman spectroscopy of conducting poly (methyl methacrylate)/polyaniline dodecylbenzenesulfonate blends. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s.l.], p.237-240, 2009. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2414>.

SOUZA, Nayanne Oliveira. **Aplicação da Polianilina Dopada com Ácido Cítrico na Fotodegradação do Corante Azul de Metileno Em Meio Aquoso**. 01. 44 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharel em Química Industrial, Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2015.

THANPITCHA, Tuspon et al. Preparation and characterization of polyaniline/chitosan blend film. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 64, n. 4, p.560-568, jun. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.11.026>.

THANPITCHA, Tuspon et al. Fabrication and properties of solution-cast polyaniline/carboxymethylchitin blend films. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], p.1626-1634, 2010. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/app.31494>.

VALENCIA-SULLCA, Cristina et al. Thermoplastic cassava starch-chitosan bilayer films containing essential oils. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 75, p.107-115, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.09.008>.

XIONG, Shanxin et al. Synthesis and Performance of Highly Stable Star-Shaped Polyaniline Electrochromic Materials with Triphenylamine Core. **Journal Of Electronic Materials**, [s.l.], v. 47, n. 2, p.1167-1175, 6 nov. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-017-5901-2>.

ZHOU, Shuiping et al. Graphene-wrapped polyaniline nanofibers as electrode materials for organic supercapacitors. **Carbon**, [s.l.], v. 52, p.440-450, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.055>.

ZHONG, Yu; SONG, Xiaoyong; LI, Yunfei. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch–chitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 84, n. 1, p.335-342, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.041>.

WANG, Surui et al. Structure and properties of polyaniline nanocomposite coatings containing gold nanoparticles formed by low-energy electron beam deposition. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 428, p.1070-1078, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.225>

YAVUZ, Ayse Gul; UYGUN, Aysegul; BHETHANABOTLA, Venkat R.. Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 75, n. 3, p.448-453, fev. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.005>.

ARTIGO 3

ESTUDO DO EFEITO DO GLICEROL SOBRE BLENDA CONDUTORAS DE QUITOSANA/POLIANILINA

RESUMO

A quitosana é um copolímero que possui propriedades antibacterianas, de biodegradabilidade e filmogênicas fato que leva sua aplicação nas mais diversas áreas. Para tornar a quitosana um polímero competitivo é comum a adição de plastificantes, como o glicerol, aumentando a flexibilidade do produto final. Blendas de quitosana que possam ser utilizadas como embalagem inteligente apresentam o inconveniente de tempos de respostas lentos, contudo isso pode ser resolvido pela adição de polianilina (PANI) à matriz das blendas. PANI é um polímero condutor com ampla aplicação graças à alta estabilidade ambiental, baixo custo, alto rendimento reacional e fácil síntese. Assim, o objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento de blendas condutoras e inteligentes de quitosana/PANI dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico e acrescidas de glicerol bem como o efeito do mesmo sobre a condutividade das blendas. Utilizou-se delineamento inteiramente casualizado com 3 repetições, cujas variáveis foram : concentrações de PANI (80 mg/mL e 100 mg/mL), concentração de quitosana (1% e 2% de quitosana), concentração de glicerol (10%, 20%, 30%) e glutaraldeído (0 mL ou $6,25 \times 10^3 \mu\text{L}$). As blendas sintetizadas foram analisadas de acordo com as propriedades morfológicas (microscopia ótica e MEV), estruturais (FTIR, Raman), térmicas (TGA) e elétricas (efeito Hall). Elas se apresentaram como portadoras de carga negativas e os melhores resultados quando analisados em conjunto propriedades morfológicas e elétricas foram as que possuem 2% de quitosana e 80 ou 100 mg/mL de PANI obtendo condutividade na ordem de 10^{-1} S/cm . Todavia, a presença do glutaraldeído não foi efetiva no seu poder reticulador, pois não se observou redução na espessura dos filmes. O glicerol e a associação glicerol-glutaraldeído se mostraram eficientes no aumento da condutividade de blendas de quitosana/PANI, uma vez que blendas apresentaram condutividade de $171,97 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ e $116,35 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, respectivamente. As análises de espectroscopia demonstraram que ocorreu interação entre os componentes das blendas, uma vez que elas diferem das espectroscopias dos componentes das mesmas e ocorreu um deslocamento no número de onda das ligações referentes à PANI em seu estado condutor, o que corrobora os elevados valores de condutividade obtidos. Além disso, a concentração de PANI não interfere na morfologia das blendas de quitosana e PANI.

Palavras-chave: Polímeros Condutores. Glutaraldeído. Caracterização. Embalagens Inteligentes.

1 INTRODUÇÃO

A quitosana (Cs) é um copolímero de N-acetil-D-glucosamina (unidade acetilada) e D-glucosamina (unidade desacetilada) ligadas por ligações β -1-4 (AVÉROUS; POLLET, 2012) obtida através da desacetilação de quitina que é o principal componente do exoesqueleto de crustáceos (ALOUÍ et al., 2014; THANPITCHA et al., 2006; YU et al., 2018). Ela é um tipo de polissacarídeo não poluente e atóxico que possui propriedades antibacterianas, de biodegradabilidade e filmogênicas (WANG; JING, 2017) levando a aplicação da quitosana nas mais diversas áreas: agente encapsulante para sistemas de liberação controlada, agente antimicrobiano, agente quelante em tratamento de água, como biopolímero em função da propriedade de formar filmes, para o tratamento de cicatrização de feridas e sistema para administração de fármacos (ALOUÍ et al., 2014; NAIR; SAXENA; KAUR, 2018; PAGLIARULO et al., 2016; THANPITCHA et al., 2006).

Para tornar a quitosana um polímero competitivo quando comparado aos polímeros tradicionais, precisa-se melhorar suas propriedades, sejam elas mecânica, térmicas ou de barreira e diminuir seu custo. Algumas estratégias vêm sendo desenvolvidas, como é o caso das blendas poliméricas, da adição de plastificantes (principalmente o glicerol) aumentando a flexibilidade do produto final e da adição de material de reforço a exemplo das nanopartículas (BONILLA et al., 2014; DIAS et al., 2014; DIMA et al., 2016).

Plastificantes são aditivos poliméricos largamente utilizados, que, além de melhorarem a flexibilidade, permeabilidade do material e melhoram também as propriedades mecânicas como a resistência a tração (WANG; JING, 2017). Muitos estudos têm sido feitos com o glicerol atuando como plastificante de filmes e têm revelado sua eficiência em aumentar as propriedades mecânicas e permeabilidade dos filmes (CARVALHO, 2018; DIAS et al., 2014; DIMA et al., 2016; MA et al., 2017; MORENO et al., 2017; SILVA et al., 2016) uma vez que ele reduz as ligações de hidrogênio, ampliando os espaços intermoleculares levando a um aumento da permeabilidade e da flexibilidade dos filmes (CERQUEIRA et al., 2011). A formação da membrana ocorre graças à ligação de hidrogênio entre quitosana e glicerol. Os agentes de ligação cruzada, por exemplo, genipina, carbodiimida e glutaraldeído, podem ser aplicados para promover a fixação das membranas, que aumentem as propriedades mecânicas e a estabilidade (DRESSLER, 2008; MA et al., 2017). No caso específico da quitosana, a modificação de sua estrutura química gera um filme mais resistente ao meio ácido e redução da sua capacidade de retenção de água. As reações envolvidas na reticulação ocorrem entre os grupos amino da quitosana e grupos carbonilas, quando se utiliza o

glutaraldeído como reticulante. Estas reações podem ser realizadas de maneira homogênea pela adição do agente bifuncional à solução de quitosana (a exemplo do glutaraldeído), ou de modo heterogêneo com a adição do agente à quitosana nas formas de esferas ou membranas (FAIKRUA et al., 2009; MENDES et al., 2011; RODRIGUES et al., 2007).

Blendas de quitosana que possam ser utilizadas como embalagem inteligente, infelizmente apresentam o inconveniente de tempos de respostas lentos atribuídos a lenta taxa de difusão e à dificuldade de controlar o processamento das respostas. Contudo, tais desvantagens são resolvidas com a incorporação de polianilina (PANI) à matriz das blendas, pois PANI apresenta rápida resposta quando submetida a um potencial eletroquímico e, sua adição às blendas, diminui o tempo de resposta das mesmas. Quando se mistura quitosana e PANI duas vantagens estão sendo incorporadas às blendas: a rápida resposta da PANI e a grande magnitude de resposta da quitosana. (THANPITCHA et al., 2010). Dessa forma, unir esses dois polímeros em uma única blenda se mostra extremamente vantajoso.

A polianilina (PANI) foi o primeiro polímero condutor a ter aplicações industriais (MEDEIROS et al., 2012) e possui vasta aplicação, pois apresenta alta estabilidade ambiental, baixo custo da anilina (seu monômero), alto rendimento reacional, fácil síntese, modificação das propriedades mecânicas, eletromagnéticas e solubilidade em função de ácido dopante, além de propriedades adsorventes (MATTOSO; 1996; COSTA, SOUZA.; 2014; ZHOU et al, 2013; SOUZA, 2015). PANI possui diferentes estados de oxidação, sendo condutora quando sofre dopagem por protonação, ou seja, reação de oxidação-redução por meio da adição de ácidos (MEDEIROS et al., 2012).

Algumas pesquisas vêm sendo realizadas com intuito de desenvolver blendas de quitosana/PANI com incorporação de glicerol, como já estudado por Zhao et al. (2017) que as aplicaram para curativo antibacteriano e anti-oxidante para feridas cutâneas. Dessa forma, o presente trabalho tem o objetivo de estudar o desenvolvimento de blendas condutoras e inteligentes de quitosana/PANI dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico e acrescidas de glicerol bem como o efeito do mesmo sobre a condutividade das blendas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

A PANI foi sintetizada a partir dos materiais explicitados em artigo anterior (artigo 1). O polímero biodegradável quitosana foi adquirido da Polymar Ciência e Nutrição S/A (Fortaleza, Brasil), a qual possui peso molecular (PM=71,3 kDa) e um grau de desacetilação de 85,9%. Ácido acético glacial foi obtido pela *Sigma Aldrich* (São Paulo, Brasil) e usado como solvente para a quitosana. O glicerol também foi adquirido da empresa *Sigma Aldrich* (Brasil) e o Glutaraldeído P.S. (sol. 25% em água) da empresa VETEC Química Fina (Brasil).

2.2 Planejamento Experimental

Os filmes foram produzidos através de Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC) a partir de 2 (duas) soluções base (quitosana e quitosana e glutaraldeído) e 2 (duas) concentrações diferentes de polianilina (80 mg/mL e 100 mg/mL) que foram as formulações que apresentaram melhores valores de condutividade nos testes realizados no Artigo 2. A Tabela 1 abaixo expressa as formulações dos filmes.

Tabela 1 – Identificações dos filmes de Quitosana, PANI e Glicerol.

Identificação dos Filmes	Concentração			Volume de Glutaraldeído (μL)
	Quitosana (%)	PANI (mg/mL)	Glicerol (%)	
Cs1.PANI80.Gli10	1	80	10	0
Cs1.PANI100.Gli10	1	100	10	0
Cs1.PANI80.Gli20	1	80	20	0
Cs1.PANI100.Gli20	1	100	20	0
Cs1.PANI80.Gli30	1	80	30	0
Cs1.PANI100.Gli30	1	100	30	0
Cs2.PANI80.Gli10	2	80	10	0
Cs2.PANI100.Gli10	2	100	10	0
Cs2.PANI80.Gli20	2	80	20	0
Cs2.PANI100.Gli20	2	100	20	0
Cs2.PANI80.Gli30	2	80	30	0
Cs2.PANI100.Gli30	2	100	30	0
Cs1.PANI80.Glut.Gli10	1	80	10	$6,25 \times 10^{-3*}$
Cs1.PANI100.Glut.Gli10	1	100	10	$6,25 \times 10^{-3*}$
Cs1.PANI80.Glut.Gli20	1	80	20	$6,25 \times 10^{-3*}$
Cs1.PANI100.Glut.Gli20	1	100	20	$6,25 \times 10^{-3*}$
Cs1.PANI80.Glut.Gli30	1	80	30	$6,25 \times 10^{-3*}$
Cs1.PANI100.Glut.Gli30	1	100	30	$6,25 \times 10^{-3*}$
Cs2.PANI80.Glut.Gli10	2	80	10	$6,25 \times 10^{-3*}$
Cs2.PANI100.Glut.Gli10	2	100	10	$6,25 \times 10^{-3*}$
Cs2.PANI80.Glut.Gli20	2	80	20	$6,25 \times 10^{-3*}$
Cs2.PANI100.Glut.Gli20	2	100	20	$6,25 \times 10^{-3*}$
Cs2.PANI80.Glut.Gli30	2	80	30	$6,25 \times 10^{-3*}$
Cs2.PANI100.Glut.Gli30	2	100	30	$6,25 \times 10^{-3*}$

* valor estimado

Fonte: Da Autora (2018).

2.3 Preparação dos filmes

A PANI foi sintetizada conforme metodologia expressa no primeiro artigo.

Os filmes de quitosana e PANI foram produzidos no Laboratório de Embalagens da UFLA, pelo método *casting* e desenvolvidos de acordo com Zhong, Song e Li (2011), com modificações. A solução filmogênica foi preparada dissolvendo quitosana e 2% (v/v) de ácido acético em água destilada e submetida à agitação magnética por 1 hora a 24°C. Após isso, a solução foi deixada em repouso durante 6 horas para a completa dissolução das substâncias. A solução filmogênica foi centrifugada a 3300 rpm por 10 minutos a fim de retirar as impurezas

presentes na quitosana sendo que o precipitado foi descartado e o sobrenadante foi misturado a PANI e ao glicerol e submetido a agitação magnética por 12 horas. Por fim, alíquotas de 10 mL foram vertidas em placas de Petri com 6 cm de diâmetro, onde permaneceram por 48 horas até que a total evaporação do solvente, sendo o resultado final um filme de coloração verde esmeralda.

Nos filmes de quitosana em que teve a utilização de glutaraldeído (Glut), o mesmo foi adicionado juntamente com a quitosana e o ácido acético. A quantidade de glicerol foi calculada com base na quantidade total de polímeros, ou seja, quitosana e PANI.

2.4 Condutividade

Com o objetivo de descartar as formulações que não apresentaram bons comportamentos de condutividade, realizou-se estimativas da resistência elétrica para todas as formulações e com ajustes matemáticos, obtiveram-se os valores de condutividade. Para isso, foi utilizado o Multímetro Digital HM-2090 da empresa Hikari® e as medidas foram realizadas colocando-se as pontas de prova equidistantes 1 cm e anotando-se os valores após 10 segundos.

Pode-se definir a resistência elétrica como:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} \quad (1)$$

onde: R = resistência elétrica, ρ é a resistividade elétrica, L é o comprimento e A é a área da seção transversal.

Além disso, a condutividade elétrica (σ) é definida como o inverso da resistividade como expresso na Equação 2:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2).$$

Dessa maneira, pode-se redefinir a condutividade térmica como:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A} \quad (3)$$

sendo L igual a 1 cm , A o produto do diâmetro das pontas de prova pela espessura do filme.

2.5 Efeito Hall

A medição das grandezas elétricas por meio do Efeito Hall foi realizada no Laboratório de Eletrônica Orgânica da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

Para a medição precisa das propriedades elétricas das amostras que apresentaram os melhores resultados nas medidas efetuadas com o multímetro foi utilizado o sistema de medição Hall, modelo HMS-3000, fabricado pela Ecopia®. Com esse instrumento foi possível realizar medições em 300 K (temperatura ambiente). O sistema de medição consiste de uma fonte de corrente contínua, um sistema de chaveamento pela técnica de Van der Pauw, um sistema de teste para medições a baixa temperatura (77 K), e um ímã permanente com valor nominal de 0,564 T.

O sistema de teste é composto por recipiente que tem por objetivo de manter as condições térmicas para realização das medições, porta amostras modelo SPCB-01 e placa com conexão para os contatos do porta amostras. O porta amostras é uma placa de circuito impresso com quatro grampos de ouro (pontas de prova) utilizados para prender a amostra na placa e aplicar a técnica de Van der Pauw. As amostras devem ter dimensões superficiais de aproximadamente 5 mm x 5 mm até 30 mm x 30 mm, e espessura máxima 5,5 mm. Os filmes sintetizados foram cortados em dimensões 5 mm x 5 mm e utilizados para realizar as medições.

O equipamento utilizado para medir o Efeito Hall apresenta como valores de saídas algumas grandezas, dentre elas a condutividade (σ) dada em S/cm e o coeficiente Hall (R_H) dado em cm^3/C . A partir o valor do coeficiente Hall é possível aferir sobre os portadores de carga majoritários, pois:

$$R_H = -\frac{1}{n \cdot e} \quad (4)$$

onde n é a densidade das cargas e e é a carga fundamental.

Dessa forma, se o R_H for positivo, significa que suas cargas são majoritariamente negativas, ou seja, um semicondutor do tipo n e, se R_H for negativo que suas cargas são majoritariamente positivas, ou seja, um semicondutor do tipo p (KITTEL, 2016).

Os parâmetros utilizados no equipamento para medição do Efeito Hall foram: corrente elétrica de 2,0 μA e campo magnético de 0,564 T.

2.6 Microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises morfológicas foram feitas por meio das técnicas de microscopia. Ambas as técnicas foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) da UFLA. A microscopia óptica (MO) foi realizada por meio do Microscópio Estereoscópio SMZ 1500 (*Nikon*, Japão). Por sua vez, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no microscópio LEO EVO 40 XVP (*Zeiss*, Cambridge, Inglaterra), com voltagem de aceleração de 15 kV. Para a MEV, as amostras apresentavam aproximadamente 2 mm x 2 mm, foram fixadas em *stubs* por meio de fita adesiva dupla face de carbono, e revestidas por banho de ouro sob vácuo (metalização).

2.7 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman (RAMAN)

As técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman (RAMAN) foram utilizadas para obter informações estruturais dos filmes.

As análises de FTIR foram realizadas na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química da UFLA no equipamento Spectrometers Varian 600-IR Series, com acessório GladiATR acoplado da PIKE technologies para análises de ATR e com cristal de diamante. A faixa espectral foi de 4000 a 400 cm^{-1} com número de escaneamentos igual a 32 e resolução de 4 cm^{-1} .

As análises de RAMAN foram realizadas no Departamento de Física da UFLA em aparelho LabRAM HR Evolution - Raman Spectrometer (*Horiba Scientific*, Japão) com laser de comprimento de onda de 532 nm e faixa espectral entre 20 a 3500 cm^{-1} .

2.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi usada para estudar a estabilidade térmica dos filmes. A TGA foi realizada na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química da UFLA em aparelho DTG60H/60A-SHIMADZU (*Shimadzu Corporation*, Japão) com sistema registrador TA-60WS e controlador de luxo e atmosfera de forno FC-60A. A análise foi realizada sob atmosfera de nitrogênio com taxa de fluxo de 50 mL/min, aquecimento de 40 a 900°C, razão de aquecimento de 10°C/min.

2.9 Análise Estatística

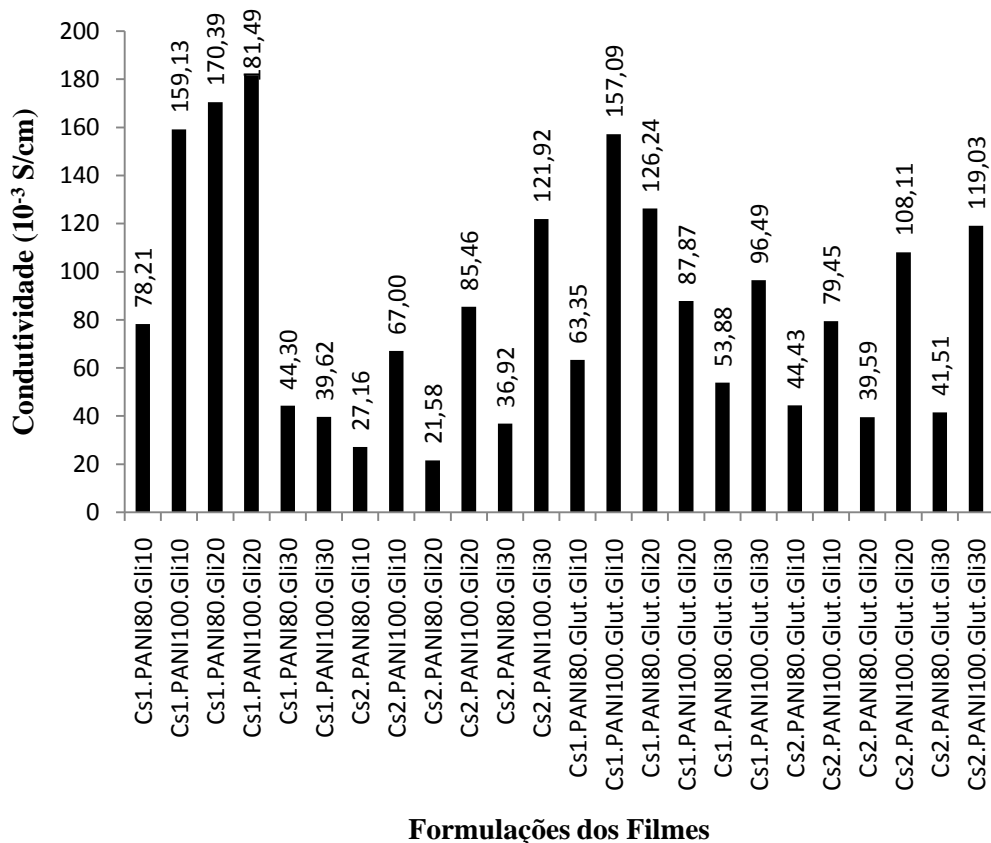
Os dados da análise realizada no Multímetro e a análise de efeito Hall e Condutividade foram submetidos à análise de variância (ANOVA) utilizando o software SISVAR (Brasil) ($p < 0,05$) e as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey. Para os resultados de FTIR, RAMAN, TGA, MO e MEV foram realizadas análises descritivas.

3 RESULTADOS

3.1 Condutividade

A partir desses filmes, foi realizada uma estimativa no valor de condutividade através da utilização do multímetro, como descrito no item 2.5, sendo o diâmetro das pontas de prova com valor de 1,93 mm. Os valores obtidos na estimativa estão apresentados no Gráfico 1 que segue.

Gráfico 1 - Valores das Médias de Condutividades para as Diferentes Formulações dos Filmes de Quitosana, PANI e Glicerol.



Fonte: Da Autora (2018).

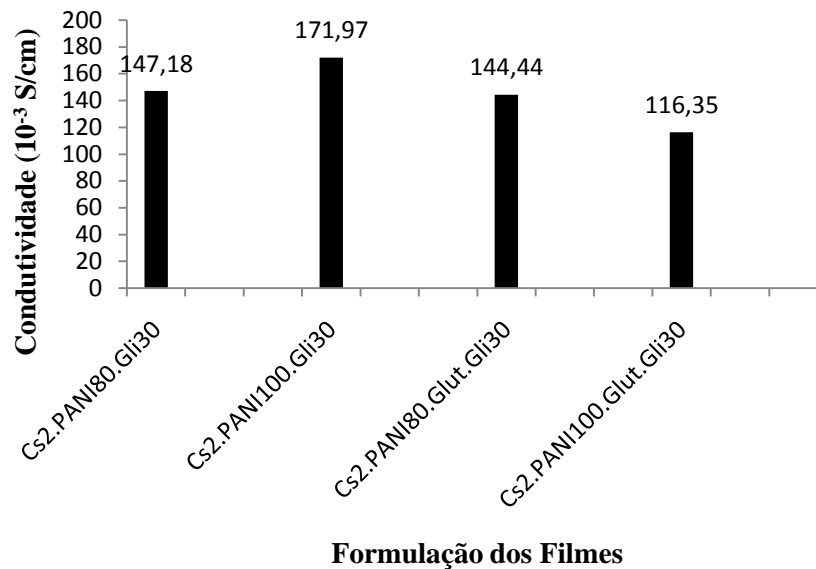
Verifica-se que as formulações com 100 mg/mL apresentaram maiores condutividade do que as formulações com 80 mg/mL quando mantida iguais as concentrações dos demais componentes, uma vez que há maior presença de polímeros condutores nas formulações com 100 mg/mL. Além disso, as formulações com 1% de quitosana apresentaram maiores valores de condutividade, exceto para as formulações com 100 mg/mL de PANI e 30% de glicerol. Isso deve ao fato de a quitosana ser em polímero de baixíssima condutividade e sua presença na matriz interferir negativamente no processo de condução da PANI. A condutividade da quitosana pura é de, aproximadamente, $2,2 \times 10^{-10}$ S/cm (condutividade típica de materiais isolantes) pois ela apresenta cadeia polimérica rígida em função das fortes interações inter e intra-moleculares por ligações de hidrogênio e portanto baixa densidade dos grupos funcionais potenciais carreadores de carga (RODRIGUES et al., 2007).

O teste de média a um nível de 5% de significância mostrou que todos os tratamentos diferem entre si.

3.2 Efeito Hall

Sabendo que os valores obtidos através do multímetro apresentam muitos erros e, por isso, podem ser considerados apenas estimativas, foi realizada análise de Condutividade utilizando o efeito Hall. Contudo, nem todas as formulações foram submetidas ao efeito Hall. Para se selecionar quais formulações passariam por tal análise levou-se em consideração a análise visual qualitativa, uma vez que blendas passíveis de serem aplicadas no setor alimentício não devem ser quebradiças para possuírem aplicações nos mais diversos tipos de embalagens. Dessa maneira, foram descartadas as formulações que não se desprenderam das placas bem como as que apresentaram rachaduras, ficando apenas as formulações com 2% de quitosana e 30% de glicerol. Os resultados apresentados através da técnica de efeito Hall podem ser observados no Gráfico 2 que segue abaixo.

Gráfico 2 - Valores das Médias de Condutividades para as melhores Formulações dos Filmes de Quitosana, PANI e Glicerol segundo Efeito Hall.



Fonte: Da Autora (2018).

Observa-se valores de condutividade na ordem 10^{-1} S/cm e que tais valores diferem significativamente entre si a um nível de 5% de significância verificado pelo teste de Tukey. Mustapha et al. (2016), ao estudarem blendas de celulose e PANI adionadas do plastificante glicerina, obtiveram condutividade em $2,20 \times 10^{-5}$ S/cm, valor abaixo dos obtidos no presente trabalho. Contudo Latonen et al. (2017), ao sintetizarem tinta condutora de nanocristais de celulose, PANI e glicerol obtiveram condutividade entre 30 e 60 S/cm, valor acima do encontrado neste trabalho.

Quando se compara os valores de condutividade obtidos com o uso do glicerol com os valores obtidos no Artigo 2, no qual não se faz uso do glicerol, observa-se que são substancialmente maiores. Sem o uso do glicerol, a condutividade variou entre $30,53 \times 10^{-3}$ S/cm a $113,20 \times 10^{-3}$ S/cm e com o glicerol variou entre $196,24 \times 10^{-3}$ S/cm e $271,47 \times 10^{-3}$ S/cm, observando um aumento de até 789% no caso das blendas com glutaraldeído e 80 mg/mL de PANI. Ainda quando comparado com o Artigo 2, também é possível observar que as blendas com glutaraldeído apresentaram menores valores de condutividade do que as blendas sem glutaraldeído, fato que se inverteu quando foi acrescentado o glicerol nas mesmas. Com isso, o glicerol se mostrou eficiente no aumento da condutividade de blendas de quitosana/PANI e a associação glicerol-glutaraldeído se mostrou ser ainda mais eficiente para incrementar a condutividade das blendas.

Os valores encontrados são maiores do que os observados por Yavuz, Uygun e Bhethanabotla (2009) que obtiveram condutividade no valor de $7,73 \times 10^{-5}$ S/cm ao sintetizarem quitosana e Thanpitcha et al. (2010) ao estudarem condutividade elétrica de PANI em blendas com quitosana com 0,5 M de diferentes tipos de ácido obtiveram valores de condutividade entre 10^{-6} S/cm e 10^{-4} S/cm. Thanpitcha et al. (2006) estudando o comportamento da condutividade em blendas de quitosana e PANI ao variar as concentrações de ácido clorídrico utilizado como dopante encontraram valores de condutividade entre 10^{-8} S/cm e 10^{-5} S/cm. Em todos esses casos, a condutividade encontrada foi menor do que a obtida no presente trabalho.

No que diz respeito ao coeficiente Hall (R_H) foi possível saber quais são os portadores de carga majoritários das formulações dos filmes estudados. As formulações apresentaram portadores de carga majoritariamente negativos. Ao se comparar os resultados abaixo (Tabela 2) com os encontrados para a PANI pura (Tabela 3- Artigo 1) é possível verificar que a PANI pura é majoritariamente positiva e as blendas são majoritariamente negativas. Com isso, observa-se que ocorreu interação entre os componentes das blendas que têm por base a quitosana uma vez que a condução elétrica deixou de ser devido a presença de lacunas e passou a ser devido a presença de elétrons, graças a modificação na estrutura.

Tabela 2 - Valores de Coeficiente Hall e tipos de portadores de carga dos Filmes de Quitosana, PANI e Glicerol.

Identificação dos Filmes	Coeficiente Hall (cm³/C)	Portador de Carga
Cs2.PANI80.Gli30	0,0237 ^a	Negativo
Cs2.PANI100.Gli30	0,0499 ^b	Negativo
Cs2.PANI80.Glut.Gli30	0,0558 ^c	Negativo
Cs2.PANI100.Glut.Gli30	0,0700 ^d	Negativo

Legenda: médias observadas na coluna com letras diferentes diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$).

Fonte: Da Autora (2018).

Como o coeficiente Hall (R_H) é inversamente proporcional à concentração das cargas (n) conforme expresso na Equação 4 era de se esperar que quanto maior a concentração de PANI, ou seja, quanto maior a concentração das cargas, menor o valor do coeficiente Hall. Tal comportamento não foi observado. Além disso, também era esperado que as formulações com presença de glutaraldeído apresentassem menores valores de coeficiente Hall do que as que não possuem a presença desse composto. Isso graças ao fato do glutaraldeído ser um agente reticulante promovendo uma maior agregação entre as moléculas, levando uma diminuição na espessura do mesmo (COSTA JR. et al., 2008; MARCASUZAA et al., 2010;

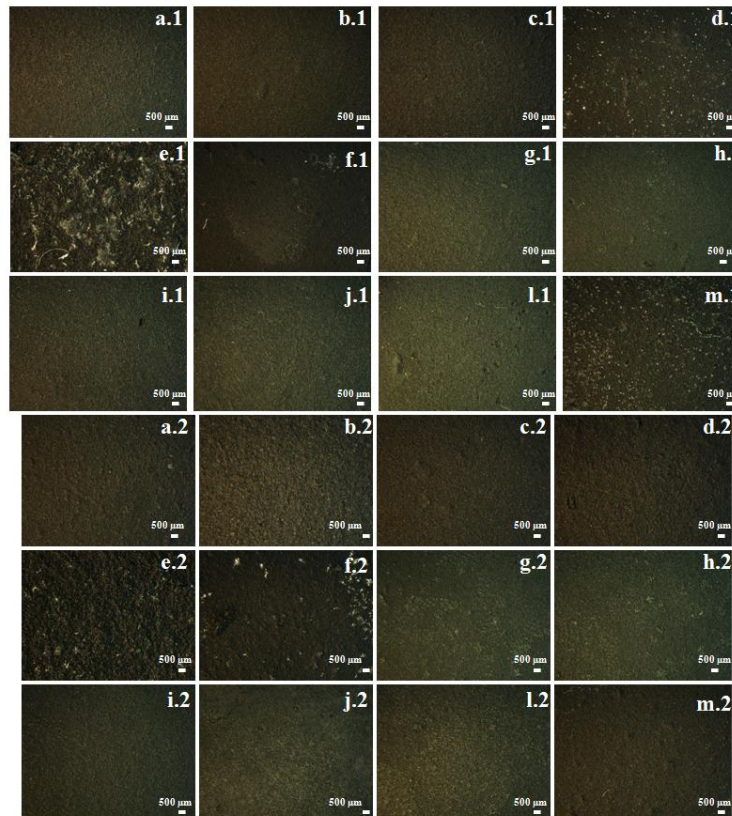
PORTO, 2007). Contudo esse fato não foi observado e, com isso, pode-se afirmar que a presença do glicerol inibiu a ação reticulante do glutaraldeído.

Assim, os filmes com maiores quantidades de componentes apresentaram maiores coeficientes Hall, logo menores concentrações de portadores de carga, uma vez que as cargas vindas da presença do polímero condutor ficaram mais dispersas na matriz, e outras palavras, menos concentradas.

3.3 Microscopia Óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia óptica (MO) foi realizada para todas as formulações e os resultados podem ser observados na Figura 1 a seguir.

Figura 2 – MO dos filmes de quitosana, PANI e glicerol em diferentes concentrações.



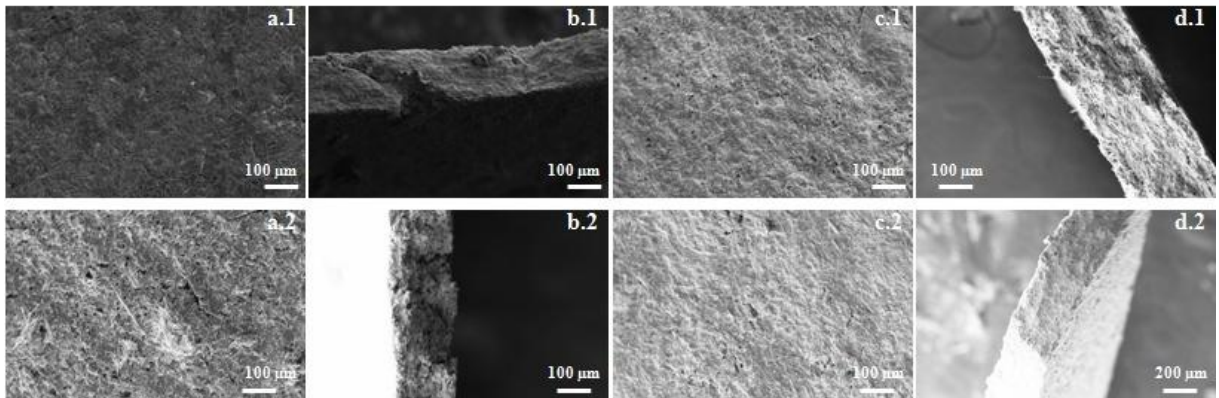
Legenda: Formulações dos filmes: a- Cs1.PANI80.Gli10; b- Cs1.PANI100.Gli10; c- Cs1.PANI80.Gli20; d- Cs1.PANI100.Gli20; e- Cs1.PANI80.Gli30; f- Cs1.PANI100.Gli30; g- Cs2.PANI80.Gli10; h- Cs2.PANI100.Gli10; i- Cs2.PANI80.Gli20; j- Cs2.PANI100.Gli20; l- Cs2.PANI80.Gli30; m- Cs2.PANI100.Gli30; a.2- Cs1.PANI80.Glut.Gli10; b.2- Cs1.PANI100.Glut.Gli10; c.2- Cs1.PANI80.Glut.Gli20; d.2- Cs1.PANI100.Glut.Gli20; e.2- Cs1.PANI80.Glut.Gli30; f.2- Cs1.PANI100.Glut.Gli30; g.2- Cs2.PANI80.Glut.Gli10; h.2- Cs2.PANI100.Glut.Gli10; i.2- Cs2.PANI80.Glut.Gli20; j.2- Cs2.PANI100.Glut.Gli20; l.2- Cs2.PANI80.Glut.Gli30; m.2- Cs2.PANI100.Glut.Gli30.

Fonte: Da Autora (2018).

Pela análise da MO foi possível observar distribuição uniforme dos componentes em todas as formulações.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiu estudar mais a fundo a morfologia dos filmes. A Figura 2 representa as fotomicrografias das superfícies e de cortes transversais dos filmes, para as concentrações de 80 mg/mL e 100 mg/mL de polianilina.

Figura 2 – MEV de superfície e transversal para filmes de quitosana 2%, PANI e glicerol 30%.



Legenda: a.1- fotomicrografia de superfície para 80 mg/mL de PANI; a.2- fotomicrografia de superfície para 100 mg/mL de PANI; b.1- fotomicrografia de corte transversal para 80 mg/mL de PANI; b.2- fotomicrografia de corte transversal para 100 mg/mL de PANI; c.1- fotomicrografia de superfície para glutaraldeído e 80 mg/mL de PANI; c.2- fotomicrografia de superfície para glutaraldeído e 100 mg/mL de PANI; d.1- fotomicrografia de corte transversal para glutaraldeído e 80 mg/mL de PANI; d.2- fotomicrografia de corte transversal para glutaraldeído e 100 mg/mL de PANI.

Fonte: Da Autora (2018).

Observa-se que os filmes exibiram superfícies rugosas, assim como encontrado por Yavuz, Uygun e Bhethanabotla (2009), em microscopia eletrônica de varredura de blenda de quitosana e PANI dopada com ácido clorídrico. Também observou-se dispersão homogênea dos polímeros e que a concentração de polianilina não afetou na morfologia dos filmes. Esses resultados também foram encontrados por Thanpitcha et al. (2006), ao fazerem fotomicrografias de MEV em blendas de quitosana e polianilina com diferentes concentrações do polímero condutor.

No que diz respeito à espessura dos filmes medidas através do MEV, observou-se que a quantidade de glutaraldeído não foi efetiva na ação reticulante, pois a espessura dos filmes aumenta em presença de glutaraldeído (Tabela 3). Tais resultados corroboram os resultados encontrados para o coeficiente Hall e ratifica o fato da presença do glicerol inibir o efeito reticulante do glutaraldeído.

Tabela 3 – Valores de Espessuras de Diferentes Formulações dos Filmes de Quitosana, PANI e Glicerol obtidos através da MEV.

Identificações dos Filmes	Média das Espessuras (μm)
Cs2.PANI80.Gli30	215,77 ^b
Cs2.PANI100.Gli30	195,97 ^a
Cs2.PANI80.Glut.Gli30	298,07 ^d
Cs2.PANI100.Glut.Gli30	292,27 ^c

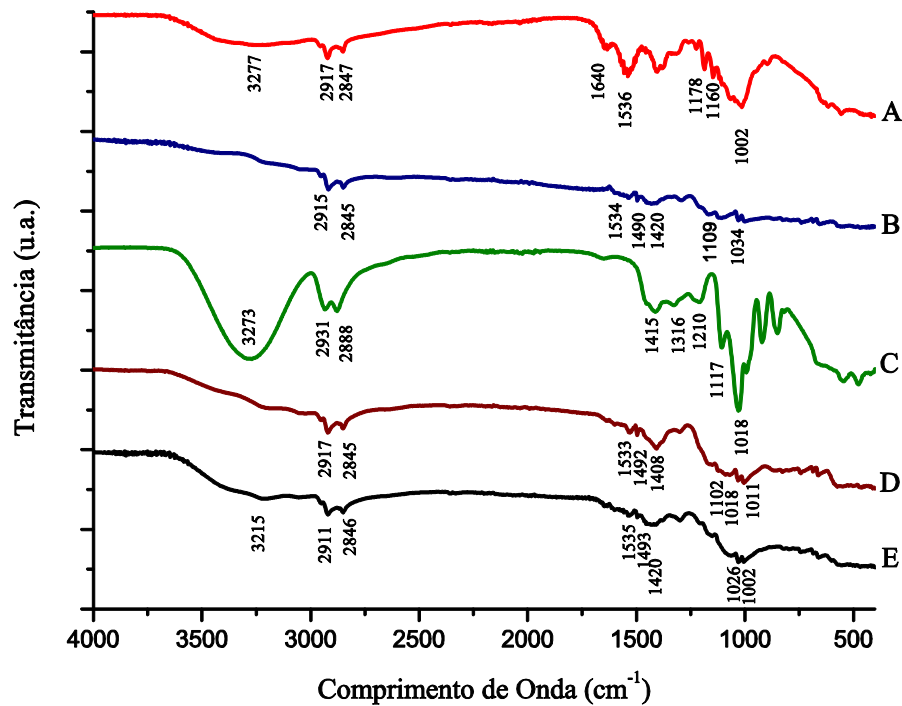
Legenda: médias observadas na coluna com letras diferentes diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$).

Fonte: Da Autora (2018).

3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia Raman (RAMAN)

Na Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), é possível analisar (Figura 3) os gráficos da quitosana, PANI, glicerol e das blendas Quitosana/PANI/Glicerol e Quitosana/PANI/Glicerol/Glutaraldeído. Observar que este último difere consideravelmente dos demais, o que mostra que ocorreu interação entre os componentes que a compõe.

Figura 3 – FTIR para o filme de quitosana (A), PANI (B), Glicerol (C), Blenda Quitosana/PANI/Glicerol (D) e Blenda Quitosana/PANI/Glicerol/Glutaraldeído (E).



Fonte: Da Autora (2018).

Na espectroscopia dos filmes de quitosana, a banda em 1002 cm^{-1} corresponde à ligação C-O. As bandas em 1160 e 1178 cm^{-1} representam a ligação C-O-C. A banda 1536

cm^{-1} corresponde às ligações NH_2 , já a banda 1640 cm^{-1} representa as ligações de grupos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{N}$ da amida primária. Por sua vez, as bandas 2847 e 2917 cm^{-1} se referem às vibrações das ligações CH_2 e a banda larga em 3277 cm^{-1} corresponde às ligações $\text{O}-\text{H}$ da água (BONI et al., 2018; DOSHI et al., 2018; JAMAL et al., 2018).

No caso da PANI, as bandas em 1109 e 1034 cm^{-1} são devido à ligação $\text{S}=\text{O}$ do ácido sulfônico advindo do dopante. As bandas 1490 e 1420 cm^{-1} são graças à ligação $\text{C}=\text{C}$ no anel benzeno e a banda 1534 cm^{-1} é graças à ligação $\text{C}=\text{C}$ no anel quinóide. As bandas 2845 e 2915 cm^{-1} representam as vibrações da ligação $\text{C}-\text{H}$ do DBSA (GALIANI et al.; 2007; MAGALHÃES et al.; 2011; PRUDÊNCIO, CAMILO E FAEZ; 2014).

Na espectroscopia do glicerol, é possível observar uma banda larga em 3273 cm^{-1} que se refere ao grupo hidroxila, as bandas 2931 cm^{-1} e 2888 cm^{-1} se referem a ligação $\text{CH}-\text{O}$, as bandas 1415 cm^{-1} , 1316 cm^{-1} e 1210 cm^{-1} correspondem as ligações $\text{C}-\text{H}$ e as bandas 1117 cm^{-1} e 1018 cm^{-1} são da ligação $\text{C}-\text{O}$ (ALTAYAN; DAROUICH; KARABET, 2017; HAMSAN; SHUKUR; KADIR, 2017; LÓPEZ-CHAVEZ et al., 2017).

Quando se analisa a blenda Cs-PANI-Glicerol, observa-se o desaparecimento da banda larga em 3273 cm^{-1} que se refere ao grupo hidroxila do glicerol e da água presente nos filmes de quitosana e um deslocamento da banda referente às ligações $\text{C}-\text{H}$ para 1408 cm^{-1} , mostrando que ocorreu reação entre os componentes formadores da blenda (ALTAYAN; DAROUICH; KARABET, 2017; HAMSAN; SHUKUR; KADIR, 2017; LÓPEZ-CHAVEZ et al., 2017). Além disso, observa-se a manutenção da presença da ligação $\text{C}=\text{C}$ no anel benzênico através da banda 1492 cm^{-1} e da ligação $\text{C}=\text{C}$ no anel quinóide através da banda 1533 cm^{-1} , sendo que ambas sofreram um leve deslocamento quando comparadas com a PANI pura dopada com DBSA (GALIANI et al.; 2007; MAGALHÃES et al.; 2011; PRUDÊNCIO, CAMILO E FAEZ; 2014). A presença dessas duas bandas demonstra que a blenda manteve a condutividade e o deslocamento das mesmas demonstra a alteração na condutividade quando comparada a PANI pura. As bandas 1011 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} , 1102 cm^{-1} se referem tanto à ligação $\text{S}=\text{O}$ do ácido sulfônico advindo do dopante da PANI quanto ligação $\text{C}-\text{O}$ do glicerol (ALTAYAN; DAROUICH; KARABET, 2017; GALIANI et al.; 2007; HAMSAN; SHUKUR; KADIR, 2017; LÓPEZ-CHAVEZ et al., 2017; MAGALHÃES et al.; 2011; PRUDÊNCIO, CAMILO E FAEZ; 2014). As bandas 2845 cm^{-1} e 2917 cm^{-1} estão presentes em todos os compostos formadores da blenda. O desaparecimento da banda 1640 cm^{-1} que representava as ligações de grupos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{N}$ da amida primária presentes na quitosana (BONI et al., 2018; DOSHI et al., 2018; JAMAL et al., 2018) são outro indício da reação entre os componentes da blenda.

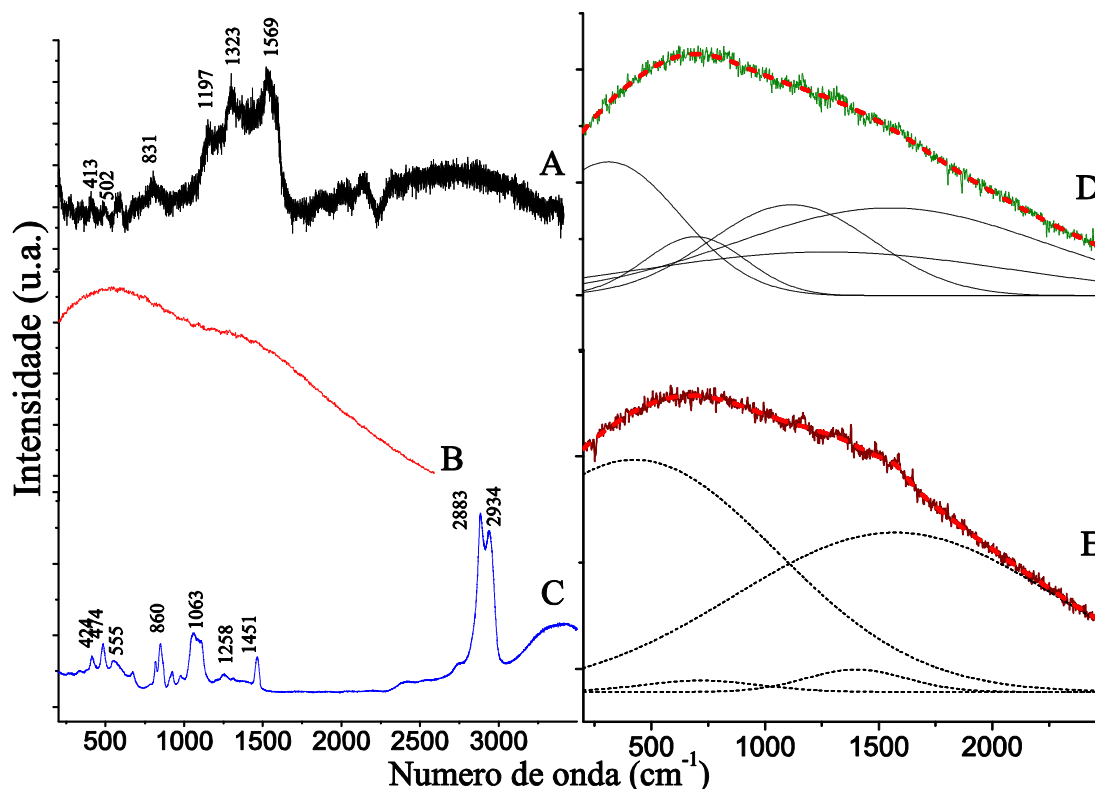
Na blenda Cs-PANI-Glut-Glic, observa-se a manutenção da banda larga em 3215 cm^{-1} referente ao grupo hidroxila do glicerol e da água presente nos filmes de quitosana. E também a manutenção das bandas 2911 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} que estão presentes em todos os compostos formadores da blenda. Observa-se a manutenção da presença da ligação C=C no anel benzeno através das bandas 1493 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} e da ligação C=C no anel quinóide através da banda 1535 cm^{-1} , sendo que ambas sofreram um leve deslocamento quando comparadas com a PANI pura DBSA (GALIANI et al.; 2007; MAGALHÃES et al; 2011; PRUDÊNCIO, CAMILO E FAEZ; 2014). A presença dessas bandas demonstra que a blenda manteve a condutividade e o deslocamento das mesmas que a condutividade foi alterada quando comparada a PANI pura. As bandas 1026 cm^{-1} e 1002 cm^{-1} se referem tanto à ligação S=O do ácido sulfônico advindo do dopante da PANI quanto ligação C-O do glicerol.

O resultado da RAMAN é demonstrado na Figura 4 na qual é possível observar o espectro para a PANI, o filme de quitosana, a blenda de quitosana/PANI e a blenda quitosana/PANI/glutaraldeído bem como as deconvoluções geradas.

O espectro Raman para a PANI dopada com DBSA foi analisado no Artigo 1 anterior e, o espectro Raman para quitosana foi apresentado e analisado no Artigo 2.

Na RAMAN do glicerol é possível observar uma banda em 2934 cm^{-1} que é relativa ao estiramento assimétrico do CH_2 . A banda em 2883 cm^{-1} é relativa ao estiramento simétrico do CH_2 . A banda 1451 cm^{-1} se deve a deformação do grupamento CH_2 . Enquanto que a banda 1258 cm^{-1} reflete a torção do grupo CH_2 . Em 1063 cm^{-1} ocorre graças ao estiramento da ligação CO e a banda 860 cm^{-1} ocorre devido ao estiramento da ligação CC. Já a banda em 668 cm^{-1} se deve à vibração fora do plano de uma deformação do grupo OH de alcoóis alifáticos. A banda em 555 cm^{-1} é uma deformação na ligação CCC e as bandas 474 cm^{-1} e 424 cm^{-1} refletem a ligação CCO (MENDELOVICI; FROST; KLOPROGGE, 2000; MUDALIGE; PEMBERTON, 2007).

Figura 4 – RAMAN para o filme de quitosana (A), PANI (B), Glicerol (C), Blenda Quitosana/PANI/Glicerol (D) e Blenda Quitosana/PANI/Glicerol/Glutaraldeído (E).



Fonte: Da Autora (2018).

Para a blenda quitosana/PANI/glicerol, a deconvolução mostra a presença das bandas em: 312 cm^{-1} , 696 cm^{-1} , 1118 cm^{-1} , 1271 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} . A banda em 312 cm^{-1} se deve provavelmente é consequência da interação das bandas 413 cm^{-1} da PANI e 415 cm^{-1} da quitosana que, ao interagirem, se deslocaram. A banda em 692 cm^{-1} corresponde ao deslocamento da vibração fora do plano do anel piranóide da quitosana (BHATT; SREEDHAR; PADMAJA, 2017; CAO et al., 2017; J.; M.G., 2017). Já a banda em 1118 cm^{-1} pode ser atribuída ao deslocamento da deformação do C-H anel quinóide ou benzeno da PANI ou ainda ao estiramento da ligação CO do glicerol. A banda em 1271 cm^{-1} é correspondente ao deslocamento da banda 1323 cm^{-1} da PANI protonada evidenciando que ela se encontra em seu estado condutor e se refere ao alongamento da ligação C-N⁺ ou ainda ao deslocamento da torção do grupo CH₂ do glicerol. Por fim, a banda em 1550 cm^{-1} corresponde ao deslocamento da banda 1569 cm^{-1} referente ao alongamento da ligação C=C (DESHMUKH et al., 2018; MÜLLER et al., 2011; OGURTSOV et al., 2015; SHAKOOR; RIZVI, 2009; WANG et al.,

2018). Em todos os casos em que foram observados deslocamentos, é possível inferir que houve interação entre a quitosana, a PANI e o glicerol ao formarem a blenda.

A deconvolução do espectro Raman da blenda quitosana/PANI/glicerol/glutaraldeído evidencia bandas oriundas dos diversos componentes da blenda. A banda cujo pico é em 424 cm^{-1} se deve ao deslocamento do alongamento da ligação OH e do anel piranóide ambos da quitosana (BHATT; SREEDHAR; PADMAJA, 2017; CAO et al., 2017; J.; M.G., 2017). A banda em 716 cm^{-1} é decorrente à deformação do anel benzeno da PANI (DESHMUKH et al., 2018; MÜLLER et al., 2011; OGURTSOV et al., 2015; SHAKOOR; RIZVI, 2009; WANG et al., 2018). Já a banda 1400 cm^{-1} pode ser associada tanto ao deslocamento da deformação do grupamento CH_2 do glicerol (MENDELOVICI; FROST; KLOPROGGE, 2000; MUDALIGE; PEMBERTON, 2007) quanto ao deslocamento do alongamento da ligação C-N^+ referente a PANI em seu estado protonado condutor. A última banda em 1571 cm^{-1} é o deslocamento da amida primária presente na quitosana (BHATT; SREEDHAR; PADMAJA, 2017; CAO et al., 2017; J.; M.G., 2017). Assim como na blenda anterior, os deslocamentos observados permitem inferir que ocorreu interação entre a quitosana, a PANI, o glicerol e o glutaraldeído ao formarem a blenda.

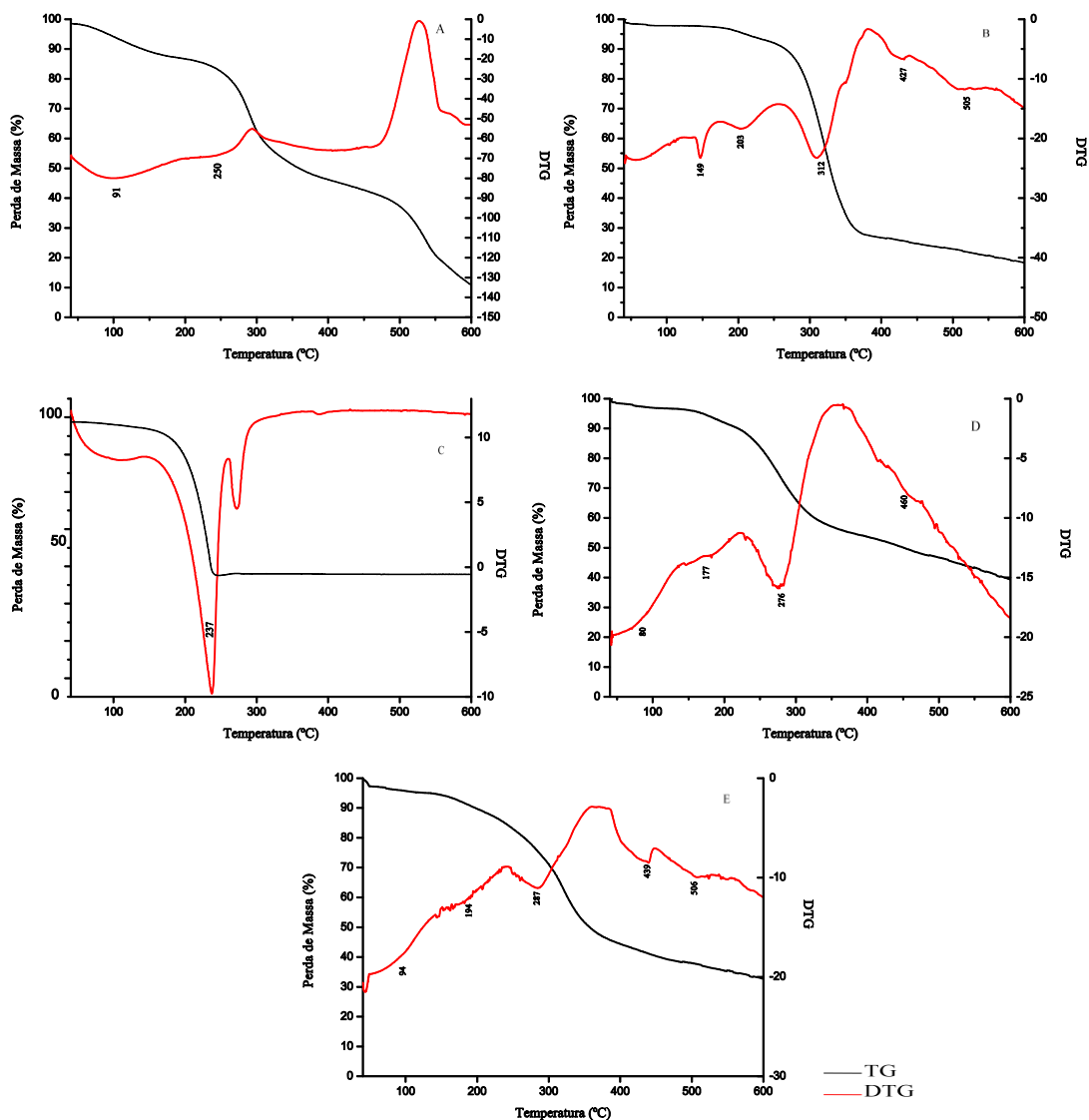
Além disso, ao se observar a presença deslocada da banda referente a PANI protonada (1323 cm^{-1}) nas duas blendas estudadas, evidencia a diferença de condutividade encontrada nessas blendas quando comparadas às blendas sintetizadas e analisadas no Artigo 2 que não fizeram uso do glicerol.

Ao se comparar a RAMAN da quitosana, das blendas quitosana/PANI/glicerol e quitosana/PANI/glicerol/glutaraldeído é possível observar um deslocamento da banda referente a PANI protonada em relação à mesma banda no polímero condutor puro. O deslocamento dessa banda associado aos deslocamentos das bandas referentes aos anéis quinóide e benzeno acabou promovendo um aumento na condutividade das blendas (Gráfico 2).

3.5 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) foram realizadas com o objetivo de se determinar a estabilidade térmica das blendas. As curvas resultantes das análises estão representadas na Figura 5.

Figura 5 – TGA para filme de quitosana (A), PANI (B), Glicerol (C), Blenda Quitosana/PANI/Glicerol (D) e Blenda Quitosana/PANI/Glicerol/Glutaraldeído (E).



Fonte: Da Autora (2018).

As análises de TG e DTG para a PANI e a quitosana já foram analisadas no Artigo 1 e Artigo 2, respectivamente.

Em relação à análise de decomposição térmica do glicerol puro, a curva de perda de massa deste material foi completamente monofásico com temperatura máxima de degradação em 237 °C (DOU et al., 2009; HALPERN et al., 2013).

Para a blenda quitosana/PANI/glicerol, observa-se que a molécula de água tem sua evaporação a 80 °C, em outras palavras, uma diminuição brusca na temperatura de evaporação da água quando comparada à PANI e à quitosana separadamente, pode-se concluir que ocorreu interação entre os componentes formadores da blenda de modo que ocorreu a redução da estabilidade térmica da água e a mesma pode ter iniciado sua degradação em alguma

reação que tenha ocorrido durante o processo de formação da blenda. As temperaturas de 177 °C e 460 °C podem ser atribuídas à degradação do agente dopante DBSA e grupos orgânicos da PANI (MINI et al., 2016; RAMAPRASAD et al., 2009; RAMAPRASAD; RAO, 2017; THANPITCHA et al., 2006; THANPITCHA et al., 2010; XIONG et al., 2017). E a temperatura de 276 °C coincide com a degradação do glicerol (DOU et al., 2009; HALPERN et al., 2013), degradação da quitosana graças à desacetilação e à despolimerização da mesma (ALTDNKAYA et al., 2018; HAI; SUGIMOTO, 2018; THANPITCHA et al., 2006; THANPITCHA et al., 2010) e à degradação do agente dopante DBSA e grupos orgânicos da PANI, justificando a intensidade da banda e a elevada perda de massa nessa temperatura.

Na blenda quitosana/PANI/glutaraldeído/glicerol, observa-se o primeiro pico de degradação em 94 °C que se refere a água que, por apresentar temperatura de evaporação próxima a 100°C, não se encontra altamente ligada aos componentes da blenda fato que pode ser consequência da interação entre os componentes da blenda não terem permitidos sítios de ligação livres para se ligarem com água. As temperaturas de 194 °C e 439 °C correspondem ao deslocamento da temperatura de degradação do agente dopante DBSA e grupos orgânicos da PANI. Além disso, a temperatura máxima em 506 °C corresponde ao pico de degradação atribuído à carbonização da PANI acompanhado da remoção de N e H. (MINI et al., 2016; RAMAPRASAD et al., 2009; RAMAPRASAD; RAO, 2017; THANPITCHA et al., 2006; THANPITCHA et al., 2010; XIONG et al., 2017). Assim como na blenda anterior, 287 °C coincide com a degradação do glicerol (DOU et al., 2009; HALPERN et al., 2013), degradação da quitosana graças à desacetilação e à despolimerização da mesma (ALTDNKAYA et al., 2018; HAI; SUGIMOTO, 2018; THANPITCHA et al., 2006; THANPITCHA et al., 2010) e à degradação do agente dopante DBSA e grupos orgânicos da PANI.

4 CONCLUSÃO

As blendas sintetizadas apresentaram portadores de carga negativos e os melhores resultados quando analisados em conjunto propriedades morfológicas e elétricas foram as que possuem 2% de quitosana e 80 ou 100 mg/mL de PANI obtendo condutividade na ordem de 10^{-1} S/cm. Todavia, a presença do glutaraldeído não foi efetiva no seu poder reticulador, pois não se observou redução na espessura dos filmes que diferiram significativamente entre si a um nível de 5% segundo o teste de Tukey. A degradação térmica apresentou maiores valores

de perda de massa em torno de 280 °C, pois essa temperatura corresponde a degradação de parte da quitosana e PANI e quase a totalidade da degradação do glicerol. No que diz respeito às análises de microscopia, foi possível observar que a concentração de PANI não interfere na morfologia dos filmes. Quando se considera as análises estruturais, há um deslocamento no número de onda das ligações referentes à PANI em seu estado condutor, o que corrobora os maiores valores de condutividade obtidos nas blendas desse artigo quando comparadas às blendas de quitosana e sem glicerol e de IPS, todas fazendo uso da PANI. O glicerol e a associação glicerol-glutaraldeído se mostraram eficientes no aumento da condutividade de blendas de quitosana/PANI, uma vez que blendas apresentaram condutividade de $171,97 \times 10^{-3}$ S/cm e $116,35 \times 10^{-3}$ S/cm, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- ALOUI, Hajer et al. Alginate coatings containing grapefruit essential oil or grapefruit seed extract for grapes preservation. **International Journal Of Food Science & Technology**, [s.l.], v. 49, n. 4, p.952-959, 6 nov. 2013. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/ijfs.12387>.
- ALTAYAN, Mhd. Mazen; DAROUICH, Tammam Al; KARABET, Francois. On the Plasticization Process of Potato Starch: Preparation and Characterization. **Food Biophysics**, [s.l.], v. 12, n. 4, p.397-403, 7 set. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11483-017-9495-2>.
- ALTĐNKAYA, Emine et al. Characterization and analysis of motion mechanism of electroactive chitosan-based actuator. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 181, p.404-411, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.113>.
- AVÉROUS, Luc; POLLET, Eric. Biodegradable Polymers. **Environmental Silicate Nanobiocomposites**, [s.l.], p.13-39, 2012. Springer London. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2_2.
- BHATT, Ronak; SREEDHAR, Bojja K.; PADMAJA, Pamidimukkala. Chitosan supramolecularly cross linked with trimesic acid – Facile synthesis, characterization and evaluation of adsorption potential for chromium(VI). **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 104, p.1254-1266, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.067>.
- BONI, Fernanda Isadora et al. Mucoadhesive nanostructured polyelectrolytes complexes modulate the intestinal permeability of methotrexate. **European Journal Of Pharmaceutical Sciences**, [s.l.], v. 111, p.73-82, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejps.2017.09.042>.
- BONILLA, Jeannine et al. Effect of Chitosan Essential Oil Films on the Storage-Keeping Quality of Pork Meat Products. **Food And Bioprocess Technology**, [s.l.], v. 7, n. 8, p.2443-2450, 16 maio 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-014-1329-3>.
- CAO, Lei et al. Fabrication of chitosan/graphene oxide polymer nanofiber and its biocompatibility for cartilage tissue engineering. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 79, p.697-701, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.056>.
- CARVALHO, Raissa Alvarenga et al. Bio-nanocomposites for food packaging applications: effect of cellulose nanofibers on morphological, mechanical, optical and barrier properties. **Polymer International**, [s.l.], p.01-10, 22 jan. 2018. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.5518>.
- CERQUEIRA, Thales Sandoval et al. Recobrimento de goiabas com filmes proteicos e de quitosana. **Bragantia**, [s.l.], v. 70, n. 1, p.216-221, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0006-87052011000100028>.

COSTA, Renata Cerruti da; SOUZA, Fernando Gomes de. Preparo de nanocompósitos maghemita e polianilina assistido por ultrassom. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 24, n. 2, p.243-249, 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.035>.

COSTA JR., Ezequiel de Souza et al. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, v.31, n.6, p.1460-1466, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000600034>.

DESHMUKH, Megha A. et al. EDA modified PANI/SWNTs nanocomposite for determination of Ni(II) metal ions. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 537, p.303-309, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.026>.

DIAS, Marali Vilela et al. Development of chitosan/montmorillonite nanocomposites with encapsulated α -tocopherol. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 165, p.323-329, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.120>.

DIMA, Cristian et al. The kinetics of the swelling process and the release mechanisms of Coriandrumsativum L. essential oil from chitosan/alginate/inulin microcapsules. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 195, p.39-48, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.044>.

DOSHI, Bhairavi et al. Sodium salt of oleoyl carboxymethyl chitosan: A sustainable adsorbent in the oil spill treatment. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 170, p.339-350, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.163>.

DOU, Binlin et al. Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 100, n. 9, p.2613-2620, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.037>.

DRESSLER, Aline Costa. **Propriedades Reológicas de Compósitos Sol-Gel de Quitosana/Glicerol/Nanoelementos**.2008. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/107629/000703445.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 29 dez. 2017.

FAIKRUA, Atchariya et al. Properties of β -glycerol phosphate/collagen/chitosan blend scaffolds for application in skin tissue engineering. **Scienceasia**, [s.l.], v. 35, n. 3, p.247-254, 2009. Science Society of Thailand - Mahidol University. <http://dx.doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2009.35.247>.

GALIANI, Patrini Danielle et al. Compósitos de borracha natural com polianilina. **Polímeros**, [s.l.], v. 17, n. 2, p.93-97, jun. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282007000200007>.

HAI, Thien An Phung; SUGIMOTO, Ryuichi. Surface modification of chitin and chitosan with poly(3-hexylthiophene) via oxidative polymerization. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 434, p.188-197, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.197>.

HALPERN, Jeffrey M. et al. A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol. **Journal Of Biomedical Materials Research Part A**, [s.l.], v. 102, n. 5, p.1467-1477, 24 jun. 2013. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.34821>.

HAMSAN, M. H.; SHUKUR, M. F.; KADIR, M. F. Z.. NH₄NO₃ as charge carrier contributor in glycerolized potato starch-methyl cellulose blend-based polymer electrolyte and the application in electrochemical double-layer capacitor. **Ionics**, [s.l.], v. 23, n. 12, p.3429-3453, 27 maio 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-017-2155-1>.

J., Balaji; M.G., Sethuraman. Chitosan-doped-hybrid/TiO₂ nanocomposite based sol-gel coating for the corrosion resistance of aluminum metal in 3.5% NaCl medium. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 104, p.1730-1739, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.115>.

JAMAL, Arshad et al. Identification of anti-cancer potential of doxazocin: Loading into chitosan based biodegradable hydrogels for on-site delivery to treat cervical cancer. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 82, p.102-109, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.08.054>.

KITTEL, Charles. Introdução à Física do Estado Sólido/Charles Kittel; tradução Ronaldo Sérgio de Biasi – [Reimpre.]. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

LATONEN, R.-M. et al. Conducting ink based on cellulose nanocrystals and polyaniline for flexographical printing. **Journal Of Materials Chemistry C**, [s.l.], v. 5, n. 46, p.12172-12181, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7tc03729e>.

LÓPEZ-CHAVEZ, M. C et al. Preparation of starch/ClayQGlycerol Nanocomposite Films and Their FTIR, XRD, SEM and Mechanical Characterizations. **Revista Mexicana de Investigacion y Docencia En Ingeniería Química**, Ciudad de México, v. 16, n. 3, p.793-804, 2017.

MA, Ye et al. Chitosan membrane dressings toughened by glycerol to load antibacterial drugs for wound healing. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 81, p.522-531, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.08.052>.

MAGALHÃES, Gleice S. L. et al. Síntese e Caracterização de Polianilina para Construção de Biossensor Eletroquímico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11., 2011, Campos do Jordão,SP. **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Campos do Jordão: Cbpol, 2011., p. 2560 - 2565. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/074/43074689.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2017.

MATTOSO, Luis Henrique Capparelli. Polianilina: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**. São Carlos,SP.Brasil.v.19,n.4,p.388-399, 1996.

MARCASUZAA, Pierre. et al. Chitosan-graft-Polyaniline-Based Hydrogels: Elaboration and Properties. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 11, n. 6, p.1684-1691, 14 jun. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/bm100379z>.

MEDEIROS, Eliton Souto et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores.: Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 2, n. 7, p.62-77, 2012. ISSN 1809-8797.

MENDES, Adriano Aguiar, et al. Application of chitosan as support for immobilization of enzymes of industrial interest. **Química Nova**. 2011, vol.34, n.5, pp.831-840. ISSN 0100-4042. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000500019>.

MENDELOVICI, Efraim; FROST, Ray Leslie; KLOPROGGE, Theo. Cryogenic Raman spectroscopy of glycerol. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s.l.], v. 31, n. 12, p.1121-1126, 2000. Wiley-Blackwell. [http://dx.doi.org/10.1002/1097-4555\(200012\)31:123.0.co;2-g](http://dx.doi.org/10.1002/1097-4555(200012)31:123.0.co;2-g).

MINI, V. et al. Nanostructured multifunctional core/shell ternary composite of polyaniline-chitosan-cobalt oxide: Preparation, electrical and optical properties. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 170, p.90-98, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.023>.

MORENO, Olga et al. Influence of starch oxidation on the functionality of starch-gelatin based active films. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 178, p.147-158, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.128>.

MUDALIGE, Anoma; PEMBERTON, Jeanne E.. Raman spectroscopy of glycerol/D2O solutions. **Vibrational Spectroscopy**, [s.l.], v. 45, n. 1, p.27-35, out. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2007.04.002>.

MÜLLER, Franciélli et al. Desenvolvimento de membranas e filmes auto-suportados a partir de polianilina: síntese, caracterização e aplicação. **Polímeros**, [s.l.], v. 21, n. 4, p.259-264, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282011005000053>.

MUSTAPHA, Nooranis et al. Characterization of HEC/PANI Film as a Potential Electroactive Packaging with pH Sensor. **SainsMalaysiana**, Malaysia, v. 7, n. 45, p.1169-1176, 2016.

NAIR, M. Sneha; SAXENA, Alok; KAUR, Charanjit. Effect of chitosan and alginate based coatings enriched with pomegranate peel extract to extend the postharvest quality of guava (*Psidiumguajava* L.). **Food Chemistry**, [s.l.], v. 240, p.245-252, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.122>.

OGURTSOV, Nikolay A. et al. Evolution and Interdependence of Structure and Properties of Nanocomposites of Multiwall Carbon Nanotubes with Polyaniline. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 120, n. 1, p.230-242, 22 dez. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08524>.

PAGLIARULO, Caterina et al. Preservation of Strawberries with an Antifungal Edible Coating Using Peony Extracts in Chitosan. **Food And Bioprocess Technology**, [s.l.], v. 9, n. 11, p.1951-1960, 1 ago. 2016. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-016-1779-x>.

PORTO, Ledilege Cucco. **Filmes Formados por Gelatina e Poli(acrilamida-co-ácido acrílico): Efeito da Composição, do Plastificante e Agente Reticulante nas Propriedades Térmicas, Mecânicas e Absorção de Água**. 2007. 95 p. Dissertação (Mestrado em Química)

– Faculdade de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em: < <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/90528>>. Acesso em: 16 dez.2017.

PRUDÊNCIO, Leandro; CAMILO, Fernanda Ferraz; FAEZ, Roselena. Ionic Liquids as Plasticizer in Nitrile Rubber/Polyaniline Blends. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, n. 4, p.618-623, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140103>.

RAMAPRASAD, A.T. et al. Grafting of polyaniline onto the radiation crosslinked chitosan. **Synthetic Metals**, [s.l.], v. 159, n. 19-20, p.1983-1990, out. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.07.006>.

RAMAPRASAD, A. T.; RAO, Vijayalakshmi. Morphology and Miscibility of Chitin-Polyaniline Blend. **Current Science**, [s.l.], v. 112, n. 12, p.2415-2424, 25 jun. 2017. Current Science Association. <http://dx.doi.org/10.18520/cs/v112/i12/2415-2423>.

RODRIGUES, Isadora Reis et al. Synthesis and characterization of hybrid polymeric networks (HPN) based on polyvinyl alcohol/chitosan. **Reactive And Functional Polymers**, [s.l.], v. 67, n. 8, p.708-715, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.010>.

SHAKOOR, Abdul; RIZVI, Tasneem Zahra. Raman spectroscopy of conducting poly (methyl methacrylate)/polyaniline dodecylbenzenesulfonate blends. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s.l.], p.237-240, 2009. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2414>.

SILVA, Keila de Souza et al. Synergistic interactions of locust bean gum with whey proteins: Effect on physicochemical and microstructural properties of whey protein-based films. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 54, p.179-188, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.09.028>.

SOUZA, Nyanne Oliveira. **Aplicação da Polianilina Dopada com Ácido Cítrico na Fotodegradação do Corante Azul de Metileno Em Meio Aquoso**. 01. 44 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharel em Química Industrial, Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2015.

THANPITCHA, Tuspon et al. Preparation and characterization of polyaniline/chitosan blend film. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 64, n. 4, p.560-568, jun. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.11.026>.

THANPITCHA, Tuspon et al. Fabrication and properties of solution-cast polyaniline/carboxymethylchitin blend films. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], p.1627-1634, 2010. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/app.31494>.

XIONG, Shanxin et al. Synthesis and Performance of Highly Stable Star-Shaped Polyaniline Electrochromic Materials with Triphenylamine Core. **Journal Of Electronic Materials**, [s.l.], v. 47, n. 2, p.1167-1175, 6 nov. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-017-5901-2>.

ZHAO, Xin et al. Antibacterial anti-oxidant electroactive injectable hydrogel as self-healing wound dressing with hemostasis and adhesiveness for cutaneous wound

healing. **Biomaterials**, [s.l.], v. 122, p.34-47, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.01.011>.

ZHONG, Yu; SONG, Xiaoyong; LI, Yunfei. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch–chitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 84, n. 1, p.335-342, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.041>.

ZHOU, Shuiping et al. Graphene-wrapped polyaniline nanofibers as electrode materials for organic supercapacitors. **Carbon**, [s.l.], v. 52, p.440-450, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.055>.

WANG, Shanhui; JING, Yi. Study on the barrier properties of glycerol to chitosan coating layer. **Materials Letters**, [s.l.], v. 209, p.345-348, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.040>.

WANG, Surui et al. Structure and properties of polyaniline nanocomposite coatings containing gold nanoparticles formed by low-energy electron beam deposition. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 428, p.1070-1078, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.225>

YAVUZ, Ayse Gul; UYGUN, Aysegul; BHETHANABOTLA, Venkat R.. Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 75, n. 3, p.448-453, fev. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.005>.

YU, Dawei et al. The effects of edible chitosan-based coatings on flavor quality of raw grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) filets during refrigerated storage. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 242, p.412-420, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.09.037>.