



Área: Engenharia de Alimentos

CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS SENSORAS DE PANI/PSS E PANI.Ag EM NANOSSENSORES DE CANTILEVER PARA DETECÇÃO DE FEROMÔNIO

Janine Martinazzo, Sandra Cristina Ballen*, Juliana Steffens, Clarice Steffens

Curso de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, URI Erechim, RS

*E-mail: sandra-ballen@live.com

RESUMO – O uso de feromônios para o monitoramento de insetos é um avanço no Manejo Integrado de Pragas, contribuindo no desenvolvimento das culturas. Sensores são capazes de detectar semioquímicos que são liberados em pequenas quantidades por insetos, dentre eles o *Euschistus heros*, que possui feromônios que podem ser usados para comunicação entre membros do mesmo sexo ou do sexo oposto. O objetivo deste estudo foi desenvolver diferentes camadas sensoras utilizando polianilina e poliestireno sulfonato de sódio (PANI/PSS) e nanohíbrido de PANI e prata (PANI.Ag) e fazer a caracterização por meio das técnicas de UV-vis, DRX e MEV, para serem utilizadas em cantileveres na construção de nanossensores para a detecção do feromônio sexual de *E. heros*. No espectro de UV-vis de PANI é possível observar bandas características em cerca de 240 e 300 nm. A absorção a ~ 450 nm em espectros de PANI.Ag pode ser característica da banda de AgNPs. O padrão de DRX da PANI mostra o pico a 2 θ em 15°, 20° e 25° característico do polímero na forma de sal esmeraldina. Os picos agudos e intensos na amostra PANI.Ag indicam a presença de AgNPs de natureza cristalina na cadeia do polímero. Na análise de MEV é possível identificar uma estrutura granular típica de PANI, formando aglomerados sobre a superfície. A caracterização das camadas sensoras desenvolvidas para a construção de nanossensores de cantilever demonstrou eficiente funcionalização. Assim, os nanossensores podem ser construídos devido a eficácia dos resultados obtidos para posterior detecção do feromônio sexual de *E. heros*.

Palavras-chave: *Euschistus heros*; polianilina, prata, funcionalização.

1 INTRODUÇÃO

A necessidade do aumento de produção de alimentos para atender a demanda crescente de população é de grande importância, uma vez que um obstáculo desafiador é a larga quantidade de pragas existentes. O uso comum de inseticidas é um grande desafio na tentativa de alcançar uma agricultura sustentável (KABIR e RAINIS, 2015), pois seu exagerado uso se tornou uma preocupação de saúde global, pois estes compostos químicos permanecem no ambiente, contaminado solos, águas e o próprio ar (SEKHON, 2014; MUENCHEN et al., 2016). Na agricultura, o Manejo Integrado de Pragas (MIP) busca aumentar lucros através da redução de custos e minimização das perdas por pragas, utilizando técnicas empregadas harmonicamente visando solucionar problemas específicos (DEGRANDE e VIVAN, 2012).

O uso de feromônios para o monitoramento de insetos é um avanço no MIP, contribuindo no desenvolvimento das culturas. Sensores são capazes de detectar estes semioquímicos, que são liberados em pequenas quantidades por insetos, tornando estes promissores na agricultura, possibilitando estratégias alternativas, refletindo na saúde dos seres vivos e também do meio ambiente sem a elevada utilização de agroquímicos. Camadas sensoras obtidas pela montagem de filmes finos em sensores é altamente funcional, através de interações eletrostáticas (BAI e SHI, 2007), utilizando uma ampla gama de polímeros e substratos, facilitando a incorporação de moléculas dentro desses filmes (SHUKLA e ALMEIDA, 2014).

Uma importante praga é o *Euschistus heros*, também conhecido como percevejo marrom. Geralmente é encontrado em plantações de soja, feijão, ervilha, alfafa e algodão (PANIZZI, 1997; SORIA; DEGRANDE; PANIZZI, 2010; PANIZZI; BUENO; SILVA, 2012). Por sugarem o grão para se alimentarem, provocam redução na produção e na qualidade das sementes (BLASSIOLI-MORAES et al., 2012; SILVA et al., 2014).

Os insetos, dentre eles o *E. heros*, possuem feromônios, moléculas orgânicas voláteis de baixo peso molecular que podem ser usados para comunicação entre membros do mesmo sexo ou do sexo oposto (PHILLIPS, 1997). O macho desta espécie possui principalmente o componente 2,6,10-trimetiltridecanoato de metila, para a atração das fêmeas, com o objetivo de reprodução, sendo um feromônio sexual (ALDRICH et al., 1994; BORGES et al., 1999; WEBER et al., 2017).

A partir do exposto, o objetivo deste estudo foi desenvolver diferentes camadas sensoras utilizando polianilina e poliestireno sulfonato de sódio (PANI/PSS) e nanohíbrido de PANI e prata (PANI.Ag) e fazer a caracterização por meio das técnicas de UV-vis, DRX e MEV, para serem utilizadas em cantileveres na construção de nanossensores para a detecção do feromônio sexual de *E. heros*.



2 MATERIAL E MÉTODOS

Para a camada sensora de PANI/PSS, primeiramente a PANI no estado de oxidação sal esmeraldina foi obtida pelo método de síntese interfacial (STEFFENS et al., 2014). Já a solução de PSS foi preparada utilizando PSS e HCl (1 mol.L⁻¹) pH 3 conforme MANZOLI et al., 2014. A camada sensora de PANI.Ag, foi obtida pela redução do nitrato de prata pelo pó da base esmeraldina de PANI, conforme descrito por Braga (2012).

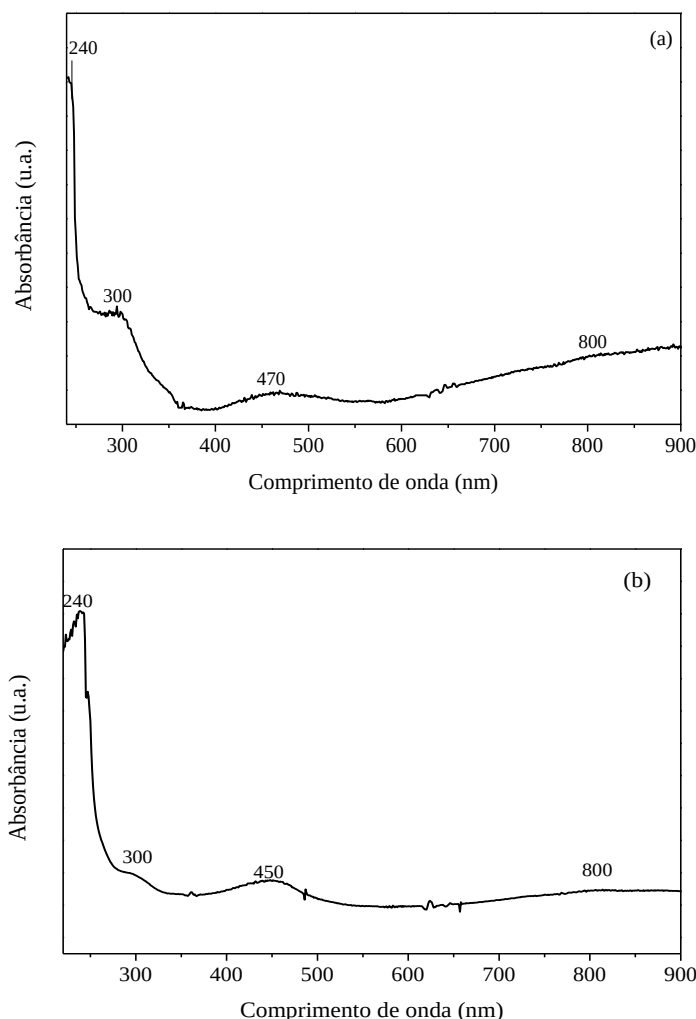
As camadas sensoras desenvolvidas sobre a superfície do cantilever seguiram a metodologia descrita por Brezolin et al. (2019) para a técnicas *Layer by Layer* (LBL) completando 7 bicamadas em PANI/PSS e pela metodologia descrita por Cho et al. (2005) para a técnica de *dip coating* em PANI.Ag. As camadas sensoras foram caracterizadas em relação as suas composições e morfologias pelas técnicas de Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Difratometria de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Os espectros de UV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro de UV-Vis (Agilent, 8453E, USA), com varreduras entre 200-1000 nm. A análise de DRX foi realizada em um difratômetro (Rigaku - Mini flex II, Japão), operando na geometria convencional 2 θ , sendo que o ângulo das análises se estendeu entre 1,35 a 90° (PANI) e 10 a 80° (PANI.Ag), com as seguintes condições de análise: velocidade de varredura: 2°/min, passo: 0,05; detector de cobre: 1,54 nm e voltagem do detector: 30 mA. Para verificar a morfologia superficial dos filmes formados (tamanho, forma e distribuição) por meio da análise de MEV foram realizadas imagens utilizando o microscópio eletrônico de varredura (EVO, LS 25, Zeiss, Alemanha), operando a 5 kV, após metalização das amostras (recobrimento da superfície com ouro) utilizando um metalizador (SC7620, Quorum, Inglaterra).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os espectros de UV-Vis de PANI (a) e PANI.Ag (b).

Figura 1: Espectro de UV-Vis de PANI (a) e PANI.Ag (b).





No espectro de PANI (Figura 1a) é possível observar bandas características em cerca de 240 e 300 nm. Esses picos são atribuídos à transição do elétron do orbital do ligante (π) para o orbital do anti-ligante (π^*) e à transição π - π^* nos anéis benzóides, respectivamente, relacionados aos anéis benzenóide e quinoide da PANI (LI et al., 2012). As bandas observadas em 450 e 470 nm são responsáveis pela transição do elétron anti-ligante (π^*) da banda polarônica (GAJESDRAN e SARASWATHI, 2008). A absorção a ~ 450 nm em espectros PANI.Ag (Figura 1b) pode ser característica da banda de AgNPs. Este forte pico de absorção entre 400 e 450 nm é devido à ressonância plasmônica da superfície dos elétrons nas bandas de condução (TAMBOLI et al., 2012). O ombro largo em 800 nm é atribuído à transição π -polar formada na cadeia principal da PANI, então ambas as sínteses (síntese convencional e PANI.Ag) estão na forma condutora (sal esmeraldina) (MANZOLI et al., 2011; PASCHOALIN et al., 2011).

O padrão de DRX da PANI ilustrado na Figura 2a mostra o pico a 2θ em 15° , 20° e 25° característico do polímero na forma de sal esmeraldina. Os picos a 15° e 20° são atribuídos a unidades de repetição paralelas e perpendiculares das cadeias de PANI. O pico a 25° é atribuído à periodicidade entre a cadeia de PANI. O padrão PANI é geralmente mais amplo e menos intenso, o que corresponde à natureza amorfa (BOOMI et al., 2013). Segundo Mooss e Athawale (2016), os picos ocorrem em 2θ , $19,96^\circ$ (100) e $25,26^\circ$ (110), com os respectivos planos correspondentes às unidades quinoide e benzenóide da PANI. Para o padrão de DRX de PANI.Ag, é possível observar picos de difração em torno de 2θ em 32° , 38° , 44° , 55° , 57° , 64° , 74° e 77° (Figura 2b). Os picos agudos e intensos na amostra PANI.Ag indicam a presença de AgNPs de natureza cristalina na cadeia do polímero. Esses resultados corroboram com a literatura, onde AgNPs apresentam picos agudos em valores de 2θ em torno de 38° , 44° , 64° e 77° , correspondendo à fase cúbica da face centrada de prata (111), (200), (220) e (311) respectivamente. Os planos cristalinos de Ag correspondentes a (111), (200), (220) e (311) também foram encontrados (TIAN et al., 2017; LIAO et al., 2017; XIE et al., 2017). Além do Ag puro, a fase AgCl também está presente na amostra, a 2θ em 32° , o que é atribuído ao plano (200) de acordo com Zhao et al. (2015). Este pico pode ser formado em filmes PANI.Ag devido à dopagem com HCl (CHAUDHARY et al., 2018).

Figura 2: Padrões de DRX de PANI (a) e PANI.Ag (b).

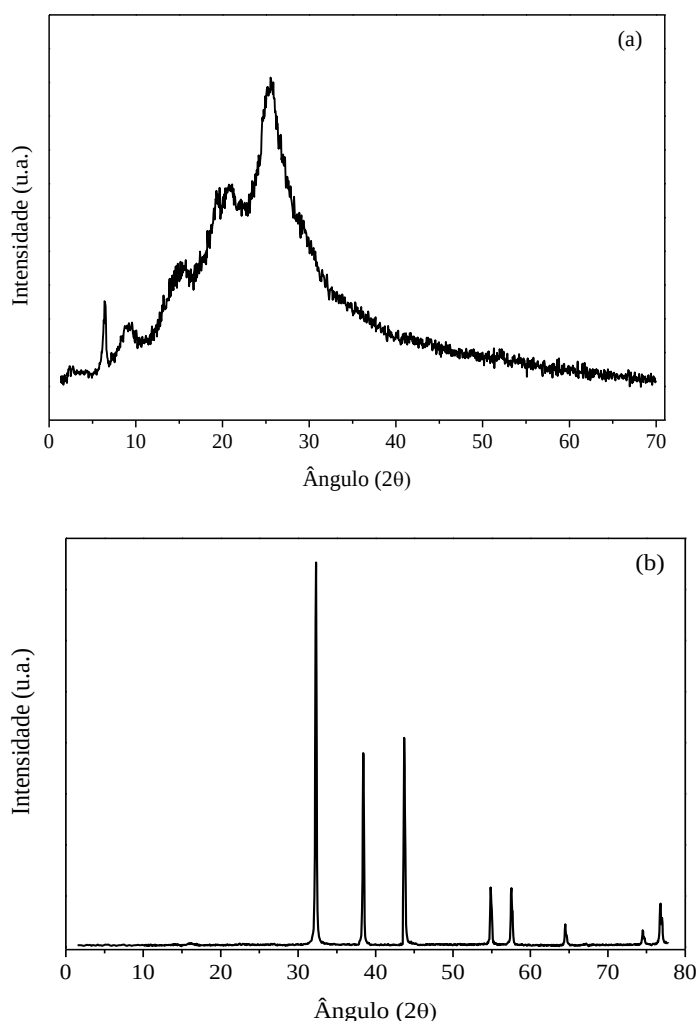
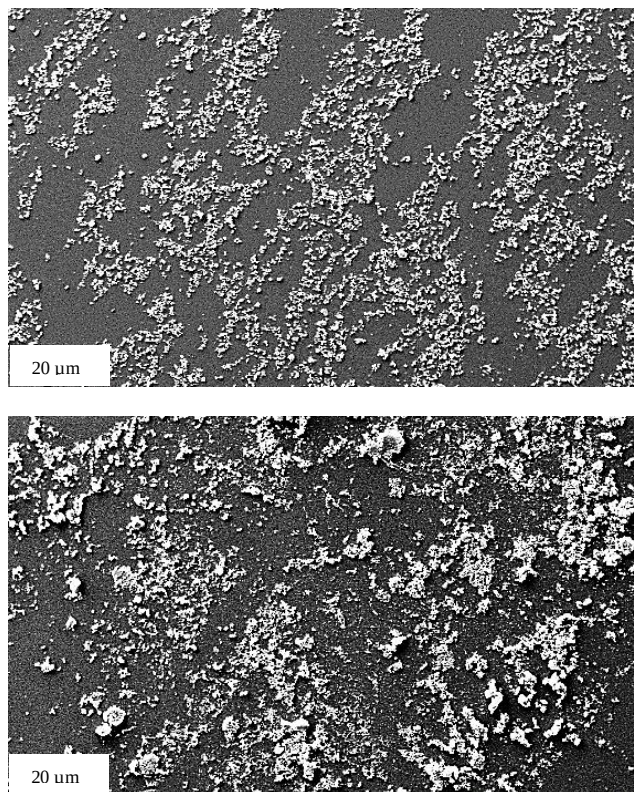




Figura 3 apresenta as imagens obtidas com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as camadas sensoras desenvolvidas com PANI/PSS e PANI.Ag. Ambas imagens foram realizadas em 20 μm e magnitude de 700 vezes.

Figura 3: Imagens de MEV para as camadas sensoras de PANI/PSS (a) e PANI.Ag (b).



Conforme Figura 3, é possível identificar a microestrutura das camadas sensoras desenvolvidas, com uma estrutura granular, formando aglomerados sobre a superfície. Graboski et al. (2019) identificaram a mesma morfologia em filmes de PANI/PSS na fabricação de sensores de gás pela técnica de LbL. Do mesmo modo, Zengin et al. (2019) identificaram tal morfologia em filmes de PANI.Ag.

Segundo Jia e Zhang (2016), a morfologia granular é a forma mais típica de PANI preparada em meio aquoso ácido. Essa morfologia geralmente se forma em alta concentração ácida ($\text{pH} < 2,5$) e intensa concentração de monômero ($> 0,1 \text{ mol/L}$) com um oxidante forte. Assim, os núcleos se agruparam aleatoriamente para formar uma estrutura globular (SAPURINA e STEJSKAL, 2008), corroborando com os resultados obtidos neste estudo, onde a solução polimérica foi preparada em pH ácido ($\text{pH} 3$) para a obtenção da camada sensora.

É importante a verificação do filme depositado na construção da camada sensora a fim de que a morfologia dos filmes influencia fortemente seu desempenho, uma vez que alterações na área/volume da superfície do polímero podem alterar a sensibilidade e o tempo de resposta dos sensores (BREZOLIN et al., 2019).

4 CONCLUSÃO

A caracterização das camadas sensoras desenvolvidas com PANI/PSS e PANI.Ag para a construção de nanossensores de cantilever demonstrou eficiente funcionalização tanto pelo método LbL como pelo método *dip coating*. Por meio das técnicas de UV-vis e DRX foram observadas bandas e picos característicos da PANI e Ag e, por meio da técnica de MEV foi observada uma morfologia globular típica da PANI. Assim, os nanossensores podem ser construídos devido a eficácia dos resultados obtidos, com excelente funcionalização para posterior detecção do componente 2,6,10-trimetiltridecanoato de metila, principal componente do feromônio sexual de *E. heros*.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul - Brasil (FAPERGS), Finep pelo apoio financeiro e URI Erechim pela realização desta pesquisa.



6 REFERÊNCIAS

- ALDRICH, J. R.; OLIVER, J. E.; LUSBY, W. R.; KOCHANSKY, J. P.; BORGES, M. Identification of male-specific volatiles from Nearctic and Neotropical stink bgs (Heteropetra: Pentatomidae). **Journal of Chemical Ecology**, v. 20, n. 5, p. 1103-1111, 1994.
- BAI, H.; SHI, G. Gas sensors based on conducting polymers. **Sensors**, v. 7, n. 3, p. 267-307, 2007.
- BLASSIOLI-MORAES, M. C.; LAUMANN, R. A.; OLIVEIRA, M. W.M, WOODCOCK, C. M.; MAYON, P.; HOOPER, A.; PICKETT, J. A.; BIRKETT, M. A.; BORGES, M. Sex pheromone communication in two sympatric neotropical stink bug species *Chinavia ubica* and *Chinavia impicticornis*. **Journal of Chemical Ecology**, v. 38, n. 7, p. 836-845, 2012.
- BOOMI, P.; PRABU, H. G.; MATHIYARASU, J. Synthesis and characterization of polyaniline/Ag-Pt nanocomposite for improved antibacterial activity. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 103, p. 9- 14, 2013.
- BORGES, M.; ZARBIN, P. H. G.; FERREIRA, J. T. B.; COSTA, M. L.M. Pheromone sharing: Blends based on the same compounds for *Euschistus heros* and *Piezodorus guildinii*. **Journal of Chemical Ecology**, v. 25, n. 3, p. 629-634, 1999.
- BRAGA, P. C. O. **Síntese e caracterização de nanohíbridos de polianilina e nanopartículas de prata**. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Materiais para Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.
- BREZOLIN, A. N.; MARTINAZZO, J.; BLASSIOLI-MORAES, M. C.; MANZOLI, A.; STEFFENS, J.; STEFFENS, C. Highly sensitive sensor for trace level detection of *Euschistus heros* pheromone. **Industrial Biotechnology**, v. 15, n. 6, p. 357-364, 2019.
- CHAUDHARY, N.; SINGH, A.; ASWAL, D. K.; JHA, P. SAMANTA, S. CHAUHAN, A. K.; DEBNATH, A. K.; ACHARYA, S.; SHAH, K.; MUTHE, K. P.; GADKARI, S. C. Electron beam induced modifications of polyaniline silver nano-composite films: Electrical conductivity and H₂S gas sensing studies. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 153, p. 131-139, 2018.
- CHO, J. H.; YU, J. B.; KIM, J. S.; SOHN, S. O.; LEE, D. D.; HUH, J. S. Sensing behaviors of polypyrrole sensor under humidity condition. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 108, p. 389-392, 2005.
- DEGRANDE, P. E.; VIVAN, L. M. Pragas da Soja. **Tecnologia e Produção: Soja e Milho 2011/2012**, n. 66, p. 155-206, 2012.
- GAJESDRAN, P.; SARASWATHI, R. Polyaniline-carbon nanotube composites. **Pure of applied chemical**, v. 80, n. 11, p. 2377-2395, 2008.
- GRABOSKI, A. M.; BALLEEN, S. C.; GALVAGNI, E.; LAZZARI, T.; MANZOLI, A.; SHIMIZU, F. M.; STEFFENS, J.; STEFFENS, C. Aroma detection using a gas sensor array with different polyaniline films. **Analytical Methods**, v. 11, n. 5, p. 654-660, 2019.
- JIA, B.; ZHANG, W. Preparation and application of electrodes in capacitive deionization (CDI): a state-of-art review. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 64, p. 1-25, 2016.
- KABIR, M. H.; RAINIS, R. Adoption and intensity of integrated pest management (IPM) vegetable farming in Bangladesh: an approach to sustainable agricultural development. **Environment, Development and Sustainability**, v. 17, p. 1413-1429, 2015.
- LI, L.; FERNG, L.; WEI, Y.; YANG, C.; JI, H.-F. Effects of acidity on the size of polyaniline-poly (sodium 4-styrenesulfonate) composite particles and the stability of corresponding colloids in water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 381, n. 1, p. 11-16, 2012.
- LIAO, G.; GONG, Y.; YI, C.; XU, Z. Soluble, antibacterial, and anticorrosion studies of sulfonated polystyrene/polyaniline/silver nanocomposites prepared with the sulfonated polystyrene template. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 35, p. 1157-1164, 2017.
- MANZOLI, A.; SHIMIZU, F. M.; MERCANTE, L. A.; PARIS, E. C.; OLIVEIRA, O. N.; CORREA, D. S.; MATTOSO, L. C. Layer-by-layer fabrication of AgCl-PANI hybrid nanocomposite films for electronic tongues. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 44, p. 24275-24281, 2014.
- MANZOLI, A.; STEFFENS, C.; PASCHOALIN, R. T.; CORREA, A. A.; ALVES, W. F.; LEITE, F. L.; HERRMANN, P. S. P. Low-cost gas sensors produced by the graphite line-patterning technique applied to monitoring banana ripeness. **Sensors**, v. 11, p. 6425-6434, 2011.
- MOOSS, V. A.; ATHAWALE, A. A. Polyaniline-graphene oxide nanocomposites: influence of nonconducting graphene oxide on the conductivity and oxidation-reduction mechanism of polyaniline. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 54, p. 3778-3786, 2016.
- MUENCHEN, D. K.; MARTINAZZO, J.; DE CEZARO, A. M.; RIGO, A. A.; BREZOLIN, A. N.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; STEFFENS, C.; STEFFENS, J. Pesticide detection in soil using biosensors and nanobiosensors. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 6, n. 6, p. 1659-1675, 2016.
- PANIZZI, A. R. Wild hosts of pentatomids: ecological significance and role in their pest status on crops. **Annual Review of Entomology**, v. 42, p. 99-122, 1997.



- PANIZZI, A. R.; BUENO, A. F.; SILVA, F. A. C. **Insetos que atacam vagens e grãos**. In: HOFFMANN-CAMPO, C. B.; CORRÊA-FERREIRA, B. S.; MOSCARDI, F. Soja: manejo integrado de insetos e outros Artrópodes-praga. Brasília, DF: Embrapa, 2012, p. 335-420.
- PASCHOALIN, R.T.; STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; HLOPHE, M. R.; HERRMANN, P. S. P. Influence of the pH on the surface and optical properties of the thin film of polyaniline/polyethylene terephthalate composite. The AFM and spectroscopies studies. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 1312, p. 1-7, 2011.
- PHILLIPS, T. Semiochemicals of stored-product insects: Research and applications. **Journal of Stored Products Research**, v. 33, p. 17-30, 1997.
- SAPURINA, I.; STEJSKAL, J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. **Polymer International**, v. 57, n. 12, p. 1295-1325, 2008.
- SEKHON, B. Nanotechnology in agri-food production: an overview. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 7, n. 2, p. 31-53, 2014.
- SHUKLA, A.; ALMEIDA, B. Advances in cellular and tissue engineering using Layer-by-Layer assembly. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 6, p. 411-421, 2014.
- SILVA, V. P.; PEREIRA, M. J. B.; VIVAN, L. M.; MORAES, M. C. B.; LAUMANN, R. A.; BORGES, M. Monitoramento do percevejo marrom *Euschistus heros* (Hemiptera: Pentatomidae) por feromônio sexual em lavoura de soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 49, n. 11, p. 844-852, 2014.
- SORIA, M. F.; DEGRANDE, P. E.; PANIZZI, A. R. Algodoeiro invadido. **Revista Cultivar**, v. 131, p. 18-20, 2010.
- STEFFENS, C.; LEITE, F. L.; MANZOLI, A.; SANDOVAL, R. D.; FATIBELLO, O.; HERMMANN, P. S. P. Microcantilever sensors coated with doped polyaniline for the detection of water vapor. **Scanning**, v. 36, p. 311-316, 2014.
- TAMBOLI, M. S.; KULKARNI, M. V.; PATIL, R. H.; GADE, W. N.; NAVALE, S. C., KALE, B. B. Nanowires of silver-polyaniline nanocomposite synthesized via in situ polymerization and its novel functionality as an antibacterial agent. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 92, p. 35-41, 2012.
- TIAN, J.; PENG, D.; WU, X.; LI, W.; DENG, H.; LIU, S. Electrodeposition of Ag nanoparticles on conductive polyaniline/cellulose aerogels with increased synergistic effect forenergy storage. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 19-25, 2017.
- WEBER, D. C.; MORRISON, W.R.; KHRIMIAN, A.; RICE, K.B.; LESKEY, T. C.; RODRIGUEZ-SAONA, C.; NIELSEN, A.L.;BLAAUW, B.R. Chemical ecology of *Halyomorpha halys*: discoveries and applications. **Journal of Pest Science**, p. 1-20, 2017.
- XIE, A.; TAO, F.; HU, L.; LI, Y.; SUN, W.; JIANG, C.; CHENG, F.; LUO, S.; YAO, C. Synthesis and enhanced electrochemical performance of Pt-Ag/porous polyaniline composites for glycerol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 231, p. 502-510, 2017.
- ZENGİN, H.; AKSIN, G.; ZENGİN, G.; KAHRAMAN, M.; KILIC, I. H. Preparation and characterization of conductive polyaniline/silver nanocomposite films and their antimicrobial studies. **Polymer Engineering e Science**, v. 59, p. 182-194, 2019.
- ZHAO, X.; ZHANG, J.; WANG, B.; ZADA, A.; HUMAYUN, M. Biochemical synthesis of Ag/AgCl nanoparticles for visible-light-driven photocatalytic removal of colored dyes. **Materials**, v. 8, p. 2043-2053, 2015.